ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:
CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



187. BAND HEFT 5 NOVEMBER 1940

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES. LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

H. Brintzinger, Die Bestimmung von Molekular- und Ionengewichten gelöster Stoffe nach den Methoden der Dyalyse und der freien Diffusion. (Eingegangen am 28. 9. 40.)

Ernst Jenckel und *Josef Komor*, Flüchtigkeit, Dampfdrucke und Diffusionskonstanten im System Novolak-Acetophenon. (Mit 10 Abbildungen im Text.) Eingegangen am 6. 11. 40.)

Lichtabsorption und Konstitution der Chlorophyllderivate. II[1]).

Von

F. Pruckner.

(Mit 10 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 21. 9. 40.)

Das Aufgabengebiet, das sich derzeit bei der Untersuchung der Spektra der Porphinderivate ergibt, wird umrissen. Eine Abschätzung der experimentellen Möglichkeiten wird gegeben und erörtert, wo weitere Fortschritte zu erwarten sind. Dabei treten neben der eingehenderen Untersuchung der Komplexsalze, und zwar auch in verschiedenen Lösungsmitteln, die Bestimmung der Bandenbreite und vor allem die der Rotationsdispersion in den Vordergrund. Als weiterer Gesichtspunkt wird die Untersuchung der etwa bestehenden Zusammenhänge zwischen Bandenhöhe und Symmetriegrad der Moleküle aufgegriffen. Es werden die Schwierigkeiten erörtert, die derzeit vorliegenden Formeln, welche auf Grund des chemischen Verhaltens dieser Körper aufgestellt wurden, mit den physikalischen Ergebnissen in Einklang zu bringen. Eine vorläufige Messung der gesamten Ausdehnung des geschlossenen Absorptionsgebietes ins nahe Ultrarot erweist die Berechtigung der bisher rein empirisch getroffenen Bandenzuordnung zwischen Chlorinen und Porphyrinen.

In einer größeren Reihe von Arbeiten wurden von A. Stern und Mitarbeitern die Spektra zahlreicher Porphyrine und Chlorophyllderivate beschrieben. Diese Untersuchungen fanden vor kurzem eine zusammenfassende Darstellung im 2. Band der „Chemie des Pyrrols“[2]). Ziel dieser Arbeiten war zunächst die Aufgabe, die aus vorwiegend rein chemischen Untersuchungen heraus aufgestellten Strukturformeln der fraglichen Verbindungen auch aus ihren physikalischen Eigenschaften, zunächst durch ihr Absorptionsspektrum, zu beweisen bzw. zu ergänzen. Schon lange war in dieser Richtung besonders in Arbeiten der Fischerschen Schule die qualitative Betrachtung des Absorptionsspektrums im sichtbaren Gebiet als wichtiges Hilfsmittel, ja geradezu als eine unentbehrliche Laboratoriumsmethode mit großem Erfolg angewandt worden. Die genaue quantitative Untersuchung und vor allem der an zahlreichen Substanzen durchgeführte Vergleich der Spektra führte zur Aufstellung einer Reihe von Regeln, die hauptsächlich die Wirkung verschiedener chromo-

[1]) 1. Mitteilung: Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 321. [2]) H. Fischer und A. Stern, Die Chemie des Pyrrols, Bd. II/2. Leipzig 1940. S. 338ff.

phorer Gruppen zu beweisen erlaubten. Dies führte auf die Anwendung der alten Chromophorentheorie, die zur Beschreibung der wesentlichen Tatsachen sehr zweckmäßig ist, aber leider um so unübersichtlicher werden muß, je mehr chromophore Gruppen in einem Molekül sich gegenseitig in ihrer Wirkung überlagern.

Für diese Vergleiche handelte es sich vor allem darum, die Einwirkung verschiedener Substituenten am gleichen Molekül oder die einer bestimmten Gruppe an verschiedenen Molekülen festzustellen. Als ordnendes Prinzip führte A. STERN eine Reihe von Typen ein[1], zunächst rein phänomenologisch nach dem Bild der Absorptionskurven, wobei namengebend die für dieses Bild charakteristischen Substanzen erscheinen, so einen „Ätio"-, „Rhodo"-, „Phyllo"-, „Chlorin"- und „Rhodin"-Typ bildend, dem neuerdings noch ein „Bacterio"-Typ zuzufügen wäre. Doch ist es angesichts der zahlreichen neu aufgefundenen Verbindungen dieser Körperklasse, die zum Teil Spektra mit fließenden Übergängen von einem zum anderen Typ aufweisen, zweifelhaft, ob dieser Rahmen nicht durch die Fülle des Tatsachenmaterials gesprengt wird. Überdies bleibt als Ziel aller Arbeiten immer ein dringendes Bedürfnis, dieses mehr deskriptive Schema durch ein systematisches zu ersetzen. Im ganzen hat die rasche Entwicklung der Chemie der Porphinabkömmlinge die Aufgaben verschoben: Wo bisher die physikalische Betrachtungsweise dem Chemiker bei der Strukturaufklärung helfen konnte, stellt nun die Chemie ein System von seltener Vielfalt und Geschlossenheit zur Verfügung, dessen Gesetzmäßigkeiten aufzusuchen und gegebenenfalls auf andere Systeme zu verallgemeinern sein werden. Wenn wir in Zukunft versuchen wollen, das ganze Gebiet von diesem Standpunkt zu bearbeiten, so ist als erstes klarzulegen, wie weit aus den Ergebnissen der Messungen Schlüsse gezogen werden dürfen, insbesondere solche, die dann auch noch verallgemeinert werden können. Denn es hat wenig Sinn, z. B. aus Verschiebungen der Bandenmaxima beim Wechsel eines Substituenten irgend welche Folgerungen abzuleiten, wenn diese Verschiebungen noch hart an die Fehlergrenze der Messung fallen. Ferner wäre es nicht statthaft, den betrachteten Wellenlängenbereich willkürlich, in diesem Fall durch den Meßbereich des KÖNIG-MARTENS-Spektralphotometers abzugrenzen.

[1]) A. STERN und H. WENDERLEIN, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 337 und vor allem Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 81.

Was die erste Frage betrifft, so ist die von STERN[1]) angegebene Genauigkeit von 2% in ε am gleichen Präparat leicht zu erreichen. Werden dagegen die Messungen von verschiedenen Personen an verschiedenen Präparaten der gleichen Substanz, die nach derselben Vorschrift hergestellt wurden, ausgeführt, so werden, wie Abb. 1 und Tabelle 1 zeigen, die Abweichungen wesentlich größer. In λ ist der Meßfehler in dem Gebiet $\lambda \gtrless^{450}_{670}$ etwa $\pm 0{\cdot}5$ mμ, oberhalb 700 mμ bzw. unter 470 mμ kann er bis zu 2 mμ betragen. (Anders, und zwar beachtlich größer, ist die Genauigkeit der Bestimmung der Wellenlänge, wenn es sich nur darum handelt, qualitativ die relativen Verschiebungen der Maxima zweier Substanzen festzustellen. Durch gleichzeitige Betrachtung [Projektion übereinander] der beiden Spektra im Gitterspektroskop, wie sie im organischen Laboratorium seit Jahren üblich ist, kann eine Verschiebung um 0·5 bis 1 mμ noch wahrgenommen werden; die absolute Messung aber kann gerade bei dieser Methode diese Genauigkeit nicht erreichen und gibt unter Umständen die Bandenmitte an Stelle des Maximums. Intensitätsunterschiede der Banden können selbstverständlich nur quantitativ einwandfrei festgestellt werden.) Für Kurven, deren Messung nicht direkt nacheinander erfolgte, ist also ein Effekt zu fordern, der zumindest eine Lagenveränderung von 2 mμ und eine Intensitätsänderung von mehr als 5% beträgt, wenn irgendwelche Schlüsse daraus gezogen werden sollen. Man kann daher meines Erachtens doch nicht gut mit STERN an einer Stelle sagen „... die Absorption des Porphins in Dioxan ist nahezu wie in Benzol ...“[2]) und an anderer Stelle: „... im Vergleich zu den Absorptionsbanden des Porphins sind die des 1,4-Diäthyl-2,3-dimethylporphins naturgemäß (?) stärker nach Rot verschoben ...“[3]), wenn es sich in beiden Fällen um eine nahezu gleiche Verschiebung handelt, wie dies die nachstehende Zusammenstellung der Bandenmaxima zeigt:

Porphin in Benzol	615 mμ	562·5 mμ	519 mμ	489 mμ
Porphin in Dioxan	613 mμ	560·5 mμ	517·5 mμ	487 mμ
1,4-Diäthyl-2,3-dimethylporphin in Dioxan	615 mμ	562 mμ	521 mμ	492 mμ

Daß dabei an den Reinheitsgrad der Substanzen die größten Anforderungen zu stellen sind, versteht sich von selbst. Kleine Beimengungen sind am Kurvenbild dieser Körper, deren Spektra so

[1]) STERN, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 340. [2]) A. STERN, H. WENDERLEIN und H. MOLVIG, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 43. [3]) Loc. cit., S. 50.

scharf ausgeprägte schmale Banden haben, bisweilen nur schwer zu erkennen und können zu Täuschungen führen, wie dies die Kurve des „Pseudochlorin-p_6-trimethylesters“[1]) zeigt, das sich als verunreinigtes Chlorin e_6 herausstellte[2]). Dies sei an dieser Stelle auch deshalb erwähnt, weil damit die aus dem Vergleich von Chlorin p_6 und Pseudochlorin p_6 gezogenen Folgerungen[1]) hinfällig werden.

Liegen nun zweifellose Veränderungen der Absorptionsbanden vor, so ist als nächstes klarzustellen: Welche Banden dürfen miteinander verglichen werden? Ob eine Intensitätsänderung der Banden oder eine Verschiebung oder beides zusammen auftrat, ist gerade bei merklich verschiedenen Typen der Spektra nicht ohne weiteres zu ersehen. Eines der wertvollsten Hilfsmittel, um gleiche Banden einander zuzuordnen, der gleichartige Einfluß verschiedener Lösungsmittel, ist hier leider wenig aussichtsreich. Zunächst sind die zur Auswahl stehenden Lösungsmittel, welche die Substanzen auch hinreichend gut lösen, beschränkt, und dann ist der Einfluß relativ gering. Immerhin sind die Veränderungen meistens außerhalb der oben erörterten Fehlerbreite und bei den verschiedenen Systemen von verschiedener Größe. Unter „Systemen“ wollen wir hier nicht die Sternschen Spektraltypen verstehen, sondern die bekannten drei Grundsysteme, die sich bei Vereinigung von vier „Pyrrolkernen“[3]), die durch Methinbrücken zu einem geschlossenen Ringsystem verknüpft werden, ergeben: das „Porphin“-, das „Chlorin“- und das „Bacterio“-System. So wie das Chlorinsystem sich vom Porphinsystem durch ein Mehr von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet, hat das Bacteriosystem noch zwei Wasserstoffatome mehr als das Chlorinsystem. Im Spektrum bedeutet dieser weitere Schritt von Chlorin- zum Bacteriosystem einen wesentlich größeren Unterschied als der vom Porphin zum Chlorin vor allem in der Lage der Banden, wie wir noch sehen werden. Damit gewinnen aber die von uns schon teilweise untersuchten Spektra[4]) der Bacteriochlorophyllderivate erhöhtes Interesse. Das in der Chemie der Chlorophyllderivate sonst noch gesondert aufgeführte „Phorbin“system, das durch den isocyclischen Ring zwischen dem γ-Kohlenstoffatom und dem C-Atom 6

[1]) A. Stern und H. Wenderlein, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 173.
[2]) H. Fischer und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. **534** (1938) 292.
[3]) Darunter seien hier nur fünfgliedrige Ringe aus 4 C- und einem N-Atom verstanden ohne Berücksichtigung der speziellen Anordnung der Doppelbindungen.
[4]) A. Stern und F. Pruckner, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 140.

charakterisiert ist, wollen wir hier nicht gesondert herausnehmen, es fällt für diese Betrachtungen als Spezialfall ins Chlorinsystem. Über die Verteilung der Doppelbindungen in diesen drei Systemen, eine der wichtigsten Fragen, ist noch nicht endgültig entschieden[1]). Wir wollen daher, solange wir nicht Argumente für die eine oder andere spezielle Verteilung erörtern, das Schema des Porphinsystems lediglich zur Bezeichnung des Ortes des Substituenten, also mit ihren Nummern, wie dies die Formel zeigt, aber ohne jede weitere Aussage zugrunde legen.

In diesem Schema sind dann für die drei Systeme 10 bzw. 9 bzw. 8 Doppelbindungen $-C=C-$ oder $-C=N-$ unterzubringen.

Die Abb. 1 bis 6 zeigen, wie der Einfluß des Lösungsmittels vom Porphinsystem (Abb. 1), in dem er vergleichsweise gering genannt werden kann, über das Chlorinsystem (Abb. 2) zum Bacteriosystem (Abb. 3) zunimmt. Dabei geht in allen Systemen die Verschiebung, so daß mit zunehmendem Dipolmoment des Lösungsmittels sämtliche Banden nahezu gleichmäßig nach Blau verschoben werden.

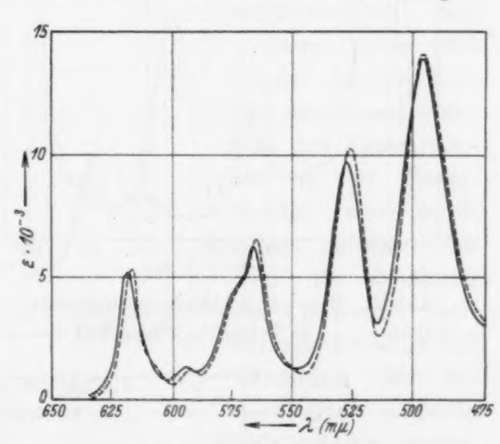
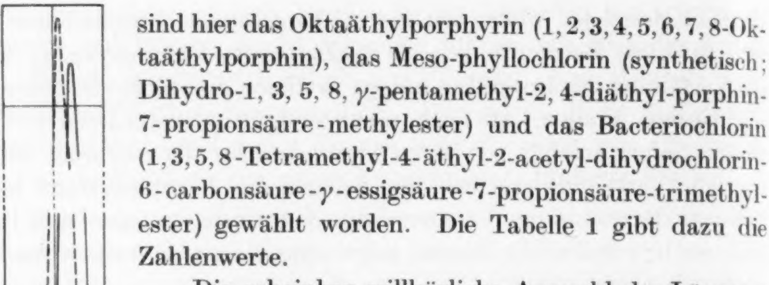


Abb. 1. Oktaäthylporphyrin:
In Dioxan ———, in Aceton – – – –.

Pyridin allerdings fällt hier heraus, es verschiebt die Banden nach Rot und bewirkt meist auch einen Intensitätswechsel. Als Vertreter

---

[1]) Vgl. Fischer-Orth, Die Chemie des Pyrrols, Bd. II/2. S. 23ff.



sind hier das Oktaäthylporphyrin (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Oktaäthylporphin), das Meso-phyllochlorin (synthetisch; Dihydro-1, 3, 5, 8, γ-pentamethyl-2, 4-diäthyl-porphin-7-propionsäure-methylester) und das Bacteriochlorin (1, 3, 5, 8-Tetramethyl-4-äthyl-2-acetyl-dihydrochlorin-6-carbonsäure-γ-essigsäure-7-propionsäure-trimethylester) gewählt worden. Die Tabelle 1 gibt dazu die Zahlenwerte.

Die scheinbar willkürliche Auswahl der Lösungsmittel war durch die Beständigkeit und Löslichkeit der untersuchten Körper bedingt. Wird nun der Grad der Verschiebung offenbar durch das Grundsystem bestimmt, so ist die Intensitätsveränderung und die

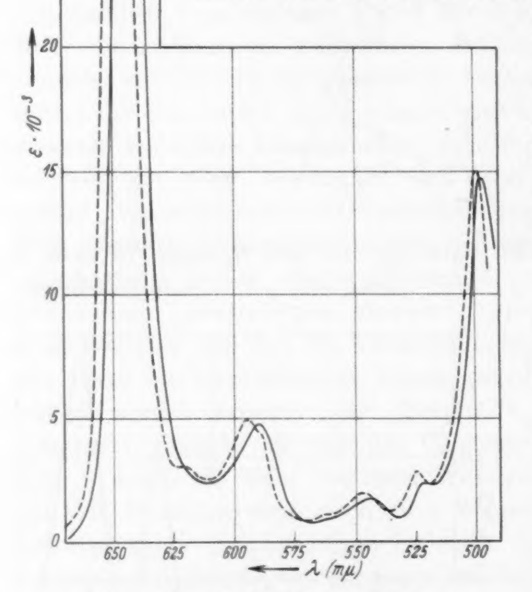


Abb. 2. Meso-phyllochlorin-methylester: In Dioxan ——, in Tetrachlorkohlenstoff ----.

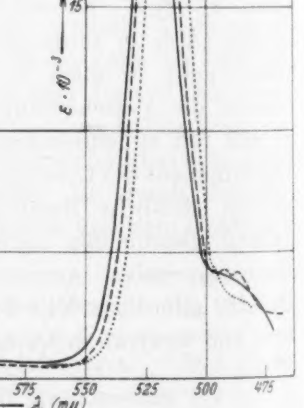


Abb. 3. Bacteriochlorin: In Pyridin ——, in Dioxan -----, in Aceton ....

zuweilen auftretende Aufspaltung der Banden für die einzelnen Körper innerhalb der Systeme charakteristisch und anscheinend von dem Substituenten abhängig. Dies zeigen noch besser die Abb. 4 und 5, die die Absorptionskurven des Chlorin-p_6-trimethylesters (1, 3, 5, 8-Tetramethyl-4-äthyl-2-vinyl-chlorin-6, γ-dicarbonsäure-7-propionsäure-trimethylester) und des Ätiochlorins I (Dihydro-1, 3, 5, 7-tetramethyl-2, 4, 6, 8-tetraäthyl-porphin) wiedergeben. Besonders in Abb. 5 (S. 266) tritt deutlich hervor, wie alle Banden — bis auf Bande VI — in Dioxan gegen Hexan nach Blau verschoben wurden, daneben aber Bande I und VII eine wesentliche Erniedrigung, II, VI und VII eine Aufspaltung erfahren haben[1]). Mit dem Absinken der Banden zugleich erfolgt eine Verbreiterung, eine Erscheinung, die noch durch die Betrachtung der Flächen unter den Banden zu verfolgen sein wird. Der Lösungsmitteleffekt tritt am stärksten an den „äußeren" roten und blauen Banden auf, und eine genaue Analyse der Zusammensetzung der Einzelbanden wird noch zeigen müssen, wie weit die Erhöhung der „inneren" Banden nur als Folge der Erhöhung der benachbarten äußeren sich additiv ergibt.

Abb. 4. Chlorin-p_6-trimethylester: In Dioxan ———, in Aceton – – – –, in Tetrachlorkohlenstoff ······.

So ist bei Ätiochlorin die Verminderung der Bande II in Dioxan offensichtlich nur die Folge des Absinkens der hohen Rotbande I, während die gemeinsame Aufspaltung der Banden VI und VII

[1]) Auch die Komplexsalze haben in Dioxan ein gegen Pyridin nach Blau verschobenes Spektrum, wie Abb. 6 zeigt, daneben tritt ein Intensitätswechsel der Banden auf.

Tabelle 1. Molare Extinktionskoeffizienten und Lag… der M…

Nr.[1]	Substanz	I		Ia		I…
		λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	$\varepsilon \cdot 10$…	λ
3a	Oktaäthylporphyrin in Dioxan	619	0·535	594	0·1…	566
160	Oktaäthylporphyrin in Aceton	616	0·542	593	0·1…	565
	Oktaäthylporphyrin in Dioxan[2]	621	0·595	595	0·1…	566
161	Meso-phyllochlorinmethylester (synthetisch) in Dioxan	643	5·098	(613	0·2…	590
162	Meso-phyllochlorinmethylester in Tetrachlorkohlenstoff	647·5	5·369	619	0·2…	595
	Bacteriochlorin-e_6-trimethylester in Dioxan[3]	≃698	≃0·65			626
163	Bacteriochlorin-e_6-trimethylester in Pyridin	~ 700				630
164	Bacteriochlorin-e_6-trimethylester in Aceton	~ 675	~ 0·62			622
	Chlorin-p_6-trimethylester in Dioxan[4]	669	4·613			614
165	Chlorin-p_6-trimethylester in Aceton	665	4·190			611
166	Chlorin-p_6-trimethylester in Tetrachlorkohlenstoff	674	4·720			619
167	Ätiochlorin in Dioxan	642	5·938	613	0·4…	586
168	Ätiochlorin in Hexan	644	8·080	615	0·4…	590
169	Oktaäthylporphyrin-Zinksalz in Dioxan	[595]	[0·052]			570
170	Oktaäthylporphyrin-Zinksalz in Pyridin					576

darauf hinweist, daß diese wiederum ein zusammengehörendes Ganzes bilden. Es sei hier die Vermutung ausgesprochen, die allerdings noch zu beweisen sein wird, daß im Spektrum der Chlorine jeweils die Rotbande mit der ihr nächstbenachbarten[5]) einerseits und die übrigen des sichtbaren Teiles des Spektrums andererseits einen zusammengehörenden Komplex bilden.

Dies tritt noch deutlicher hervor, wenn man die Absorptionskurven in dem sinnfälligeren logarithmischen Maßstab zeichnet, wie dies Abb. 7 zeigt. Durch die Klammern ist angedeutet, wie offenbar

[1]) Wir setzen hier die Numerierung der von uns gemessenen Substanzen fort (Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 145). [2]) Vgl. Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 345. [3]) Vgl. Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 145. [4]) Vgl. Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 167. [5]) STERN bezeichnet diese Bande, die oft nur schwach in Erscheinung tritt, als Ia. Wir schließen uns vorerst dieser Bezeichnungsweise an.

der Maxima der Absorption im Sichtbaren.

II		III		IV		V		VI	
λ	ε · 10⁻⁴	λ	ε · 10⁻⁴	λ	ε · 10⁻⁴	λ	ε · 10⁻⁴	λ	ε · 10⁻⁴
566	0·642	528	0·980	496	1·395				
565	0·653	526	1·014	495	1·403				
566	0·694	528	1·060	496	1·450				
590	0·477	542	0·174	522	0·241	497	1·480		
595	0·486	546	0·185	525	0·268	500	1·499		
626	0·190					520	2·580		
630	0·195					524	2·290		
622	0·200					516	2·562		
614	0·526	563	0·213	530	0·673	498	1·140		
611	0·543	562	0·225	528	0·762	497	1·238		
619	0·500	566	0·200	533	0·625	502	1·134		
586	0·400	564	0·122	542	0·178	{522 519	0·406 0·416	{494 488	1·338 1·323
590	0·393	567	0·120	543	0·145	517	0·380	494	1·502
570	2·214	534	1·792	498	0·230				
576	1·643	540	1·920	505	0·525				

die Bandengruppen zusammengehören. Eine Entscheidung darüber kann die Untersuchung der Rotationsdispersion liefern. Sie stößt bei diesen intensiv gefärbten Substanzen allerdings auf ziemlich große experimentelle Schwierigkeiten. Wie vorläufige qualitative Untersuchungen, die an anderer Stelle mitgeteilt wurden, zeigen, erreicht sie außerordentlich hohe Werte. Damit wird aber neuerdings die wesentliche Rolle der Rotbande im Spektrum der Chlorine herausgehoben. Diese schmale und hohe Bande dürfte wohl dem Gesamtsystem, d. h. dem inneren 16atomigen Ring zukommen und anzeigen, wie groß die Symmetrie dieses Systems ist, je höher und schmäler die Bande, desto größere Symmetrie. Somit wäre das Chlorinsystem mit seiner hohen Rotbande dasjenige unter den drei Systemen, das den höchsten Symmetriegrad aufweist. Das Ätiochlorin, das alle acht äußeren *C*-Atome annähernd gleichartig besetzt hat (ein Unterschied zwischen Methyl- und Äthylgruppen ist im allgemeinen im Spektrum kaum

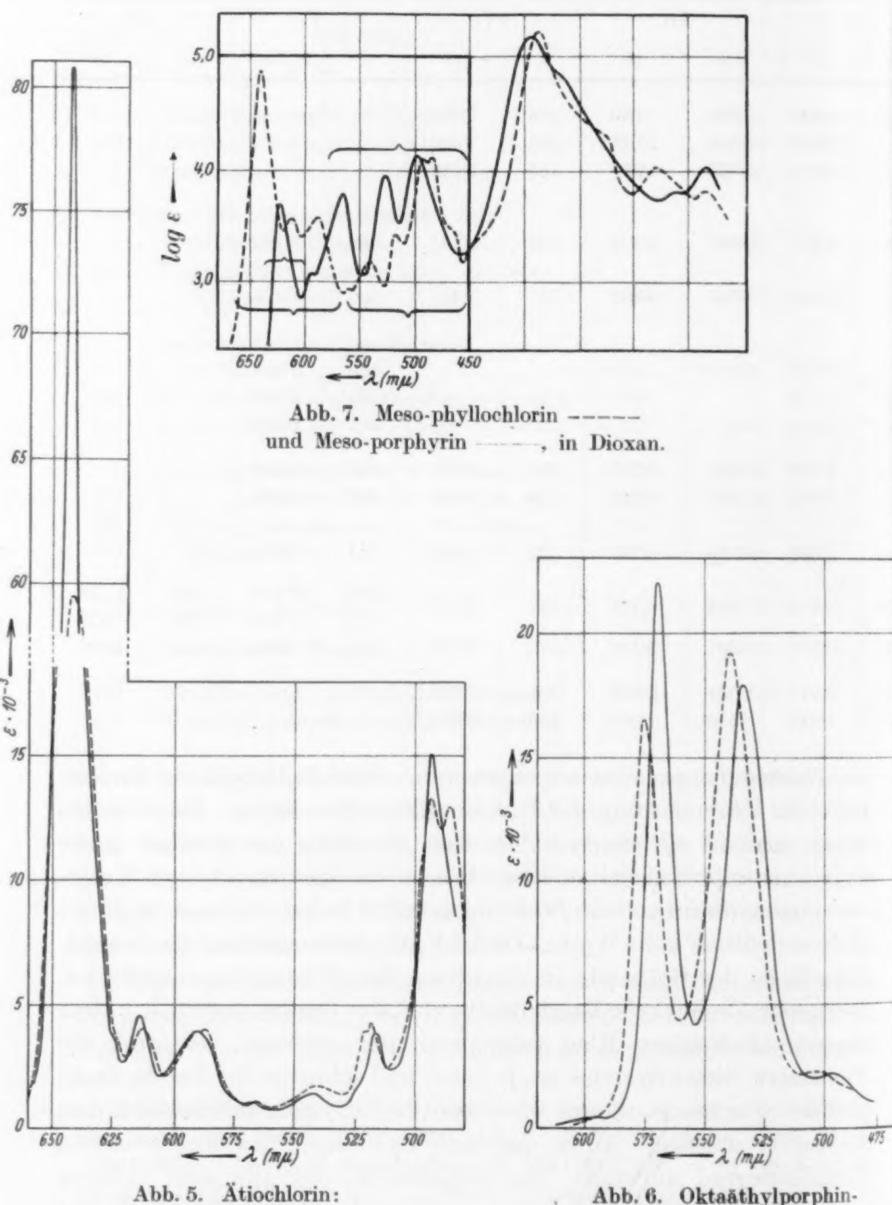


Abb. 7. Meso-phyllochlorin ----- und Meso-porphyrin ———, in Dioxan.

Abb. 5. Ätiochlorin: In Hexan ———, in Dioxan ----.

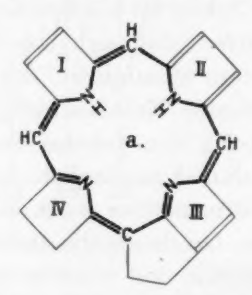
Abb. 6. Oktaäthylporphin-Zinksalz: In Dioxan ———, in Pyridin -----.

zu sehen), hat eine sehr schmale Rotbande — mit dem bereits selten hohen Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 8{\cdot}08 \cdot 10^4$ — in Hexan, wo auch das Lösungsmittel keine Störung verursachen kann. Weisen wir noch darauf hin, daß das Absorptionsspektrum des Porphins selbst[1]), des unsubstituierten Grundkörpers, ein Porphyrinspektrum wie viele andere (Ätiotyp) ist, so wäre zu folgern, daß dem Porphin selbst keine höhere Symmetrie zukommt als den abgeleiteten Porphyrinen. Man hätte erwarten dürfen, daß sich das Porphin durch ein besonders einfaches Spektrum auszeichnet, das Resultat der Messung brachte hierin jedenfalls eine Enttäuschung. Wohl aber erscheint es statthaft, diese Hoffnung nun auf das unsubstituierte ,,Chlorin" zu richten, wenn dies einmal zugänglich sein wird. Eine weitere Stütze für diese Betrachtungsweise kann auch das Verhalten der Imidoporphyrine[2]) geben, bei denen die Rotbande von $\varepsilon = 2{\cdot}62 \cdot 10^4$ beim Monoimidoätioporphyrin auf $\varepsilon = 4{\cdot}71 \cdot 10^4$, beim β, δ-Diimidoätioporphyrin II auf $\varepsilon = 8{\cdot}11 \cdot 10^4$, beim Tetraimidoätioporphyrin steigt. Gleichzeitig nimmt durch den Ersatz von erst zwei gegenüberliegenden und dann allen vier Methingruppen durch Stickstoff die Symmetrie des Moleküls zu. Wir haben diesen Anstieg der Bande bisher dahin gedeutet, daß die steigende Anzahl der $C = N$-Chromophore im Molekül eine nahezu lineare Zunahme der Extinktion bewirkt. Diese Deutung ist allerdings sehr bestechend, vor allem weil durch das Einführen von $C = N$-Gruppen z. B. durch Oximierung die Rotbande auch zunimmt, sie läßt aber bereits die Frage offen, warum die Chlorine, die nach STERN[3]) ihre hohe Rotbande gleichfalls dem zweiten $C = N$-Chromophor, den sie mehr als die Porphyrine haben, verdanken sollen, in der Regel eine wesentlich höhere Rotbande haben als das Monoimidoporphyrin mit insgesamt ebenfalls zwei $C = N$-Chromophoren, ja sogar noch eine höhere als das Diimidoporphyrin, das nach STERN bereits deren drei aufweist. Eine Entscheidung darüber, ob hier beide Einflüsse sich überlagern oder wirklich in erster Linie ein Symmetrieeffekt maßgebend ist, kann entweder durch das Spektrum eines α, β-Diimido- oder eines Triimidoporphyrins gebracht werden, die nach unserer Ansicht Rotbanden von etwa der Höhe des Monoimidoporphyrins, nach der STERNschen wesentlich höhere haben müßten.

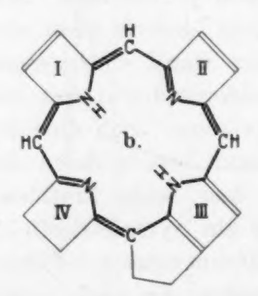
---

[1]) A. STERN, H. WENDERLEIN und H. MOLVIG, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 40. [2]) A. STERN und F. PRUCKNER, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 420. [3]) FISCHER-ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Bd. II/2. S. 364ff.

Obgleich wir, wie schon erwähnt, von der Aufstellung einer Formel noch absehen wollen, seien doch die neuerdings vorgeschlagenen Formeln für die Chlorophyllderivate bzw. für die Porphyrine hier kurz erörtert. Grundlage muß unter allen Umständen das gesamte bisher bekannte und gesicherte chemische Tatsachenmaterial bleiben. Als dessen Ergebnis wird von H. FISCHER die Formel (a) auf-



gestellt, die von ihm und seinen Schülern durch zahlreiche chemische Experimentaluntersuchungen festgelegt wurde. Verlangt man auf Grund all dieser Ergebnisse, daß zwischen γ-Kohlenstoffatom und Kern III im Chlorophyll ein carbocyclischer Fünfring vorliegt, ferner, daß die beiden „überzähligen "Wasserstoffatome am Kern IV stehen, und schließlich, daß zwei Iminwasserstoffe im Molekül vorhanden sind, so bleiben unter Erhaltung der Anzahl der Doppelbindungen außer dieser Formel nur noch wenige Möglichkeiten. Eine davon wäre die bisher an dieser Stelle von A. STERN vertretene Formel (b),



die hier allerdings etwas modifiziert erscheint gemäß der Notwendigkeit, die überzähligen Wasserstoffatome an Kern IV anzunehmen. STERN kam zu dieser Formulierung vor allem deshalb, weil er verlangte, daß die zwei Pyrroleninkerne (I und III) einander gegenüberliegen müßten, wie dies auch in Formel (b) der Fall ist (II und IV).

Sehen wir zunächst, wie die beiden Formeln die an Hand der Spektren zu stellenden Grundforderungen erfüllen. Als Hauptträger der Absorption wurde schon öfters der innere 16atomige Ring angesehen (in unseren Formelbildern stark ausgezogen). Dann liegt angesichts der gut ausgebildeten Spektra und der starken Rotfluorescenz dieser Körper die Annahme nahe, dieser Ring müßte ein geschlossenes System konjugierter Doppelbindungen bilden. In den Formeln (a) und (b) ist diese Konjugation aber in gleicher Weise jeweils von einem Methinkohlenstoffatom zum nächsten unterbrochen. Stellen wir weiterhin noch die Forderung, daß die Anordnung der Doppelbindungen im Ring möglichst symmetrisch sei, so sind auch in dieser Beziehung Formel (a) und (b) gleichwertig, und zwar stört gerade dieses Stück, in dem die Konjugation unterbrochen ist, auch die Symmetrie. Gleichviel wie wir die Symmetrieebenen legen, ob durch die einander gegenüberliegenden *C*-Atome der Methinbrücken oder durch die *N*-Atome der Kerne, wir erhalten stets in der einen Molekülhälfte vier, in der anderen zwei Doppelbindungen. Es wäre also unbedingt der Formel (a) der Vorzug zu geben, da bei (b) zu bedenken ist, daß eine Doppelbindung im carbocyclischen Ring und damit starke Spannungen im Molekül angenommen werden müssen.

Von F. Haurowitz[1]) und E. A. Hanson[2]) wurden die nachstehenden zwei Formeln (c) und (d) aufgestellt, die sich vorwiegend auf theoretische Überlegungen und Analogieschlüsse stützen. Ausgangspunkt für letztere waren die Untersuchungen von R. P. Linstead[3]) an Komplexsalzen der Phthalocyanine, vor allem, das Elektronendichtendiagramm, das von J. M. Robertson[4]) aus den Röntgenaufnahmen dieser Substanzen errechnet wurde. Aus der vollkommenen Symmetrie dieses Bildes ergab sich der Schluß, daß das zentrale Metallatom in der Ebene des inneren Ringes liegt und seine Bindungen gleichmäßig in dieser Ebene verteilt sein müssen. Für die metallfreien Verbindungen wird dann eine Anordnung gegeben, bei der in Analogie zum Schichtliniendiagramm die zwei Iminwasserstoffatome zwischen je zwei Stickstoffatomen benachbarter Kerne, also nach Art der „Wasserstoffbindung“ zu liegen kommen. Von Linstead wird der innere Ring als ein „aromatischer Kern“

[1]) F. Haurowitz, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 1409. [2]) E. A. Hanson, Rec. Trav. Bot. Néerl. **36** (1940) 1. [3]) R. P. Linstead, Ber. dtsch. chem. Ges. **72** A (1939) 93. [4]) J. M. Robertson, J. chem. Soc. London **1935**, 615; **1936**, 1195. R. P. Linstead und J. M. Robertson, J. chem. Soc. London **1936**, 1736.

betrachtet, der also Resonanz und Entartung zeigen müßte, ähnlich wie dies von PAULING[1]) für das Benzol verlangt wird. Damit in Einklang stehend sieht LINSTEAD das Spektrum und das magnetische Verhalten[2]) dieser Körper an. Eine Verallgemeinerung dieser Schlüsse auf alle „makrocyclischen Farbstoffe“ liegt nahe und wird für die Porphyrine von LINSTEAD schon auf Grund der relativen Ähnlichkeit der Spektra der Phthalocyanine und Porphinderivate gezogen. Um so erstaunlicher ist, daß seine „allgemeine Formel“ für diese ganze Farbstoffgruppe[3]) doch wieder fixierte Iminwasserstoffe und damit eine unsymmetrische Anordnung der Doppelbindungen enthält.

Anschließend an diese Vorstellungen sind die Formelbilder (c) und (d) für die Porphyrine konstruiert. Die Symmetrie wäre bei beiden gleich gut gewahrt. Formel (c) enthält jedoch sogar eine zweimalige Unterbrechung der Konjugation; vom Standpunkt der Chemie aus ist sie diskutierbar, allerdings nur für die Porphyrine. Dagegen ist Formel (d), welche die Doppelbindungen in der erwünschten Anordnung enthält, vom chemischen Standpunkt aus unmöglich, da sie weder die zwei Iminwasserstoffatome enthält, noch erlaubt, diese Wasserstoffatome definiert unterzubringen. Beide Formeln aber geben keine Möglichkeit, den Übergang vom Porphin- ins Chlorinsystem entsprechend auszudrücken. E. A. HANSON stellt ja im Anschluß an PAULING und LINSTEAD die Forderung nach hoher Symmetrie auch nur im allgemeinen, während wir gerade hier einen Unterschied der Systeme sehen möchten. Dabei bleibt überdies noch die Frage offen, ob die Gesetzmäßigkeiten der weit stabileren Phthalocyanine bzw. erst recht die ihrer Komplexsalze unverändert auf die Porphine übertragen werden dürfen. Wenn auch im sichtbaren Spek-

[1]) L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond. Cornell Univ. Press, Ithaca N. Y. 1939. S. 116 ff. [2]) K. LONSDALE, Proc. Roy. Soc. London (A) 159 (1937) 149. [3]) Loc. cit., 20, 102.

trum der Porphine die einzelnen Kerne nicht mehr in Erscheinung treten, so weist doch das Ultraviolettspektrum noch den Grundtyp der Methene auf, somit besteht also ein Anzeichen, daß hier neben dem inneren Ring die Einzelbestandteile des Moleküls noch in Erscheinung treten. Bei all diesen Überlegungen handelt es sich, wie schon erwähnt, um allgemeine Betrachtungen des Grundgerüstes und dazu noch den Einfluß „erster Ordnung", wie er in den drei Systemen durch Änderung der Zahl der Doppelbindungen vorliegt. Einflüsse „zweiter Ordnung" durch Änderung des Substituenten, wie sie zu den STERNschen „Typen" führten (vgl. S. 258), bleiben späteren Mitteilungen vorbehalten.

Fraglich bleibt auch, ob überhaupt die aus den Spektren und anderen physikalischen Eigenschaften sich ergebenden Erfahrungstatsachen durch die Anordnung der Doppelbindung allein hinreichend ausgedrückt werden können. Möglicherweise führt gerade die Untersuchung dieser reichhaltigen Körperklasse zu einer anderen Beschreibungsform. Wie eine solche aussehen wird, darüber kann man sich jetzt noch kein Bild machen. Versuche, etwa mit einer Elektronenformel oder Mesomeriebetrachtungen, wie diese an anderen Systemen mit Erfolg durchgeführt wurden, erscheinen uns an den großen Molekülen der makrocyclischen Farbstoffe noch nicht sinnvoll. Jedenfalls müssen erst einmal die Gesetze, die uns die Spektra liefern können, klarer herausgearbeitet werden, um hier wirklich zwingende Richtlinien zu erhalten. Ein wertvolles Hilfsmittel dafür wird die bereits erwähnte (S. 265) Untersuchung der Rotationsdispersion sein. Zumindest aber müssen Unterlagen gefordert werden, welche einen Ansatz im PAULINGschen Sinn ermöglichen, gleichviel, ob die Rechnung einigermaßen streng durchführbar sein wird oder nicht. Andernfalls bliebe bei der Aufstellung solcher „physikalischer" Formeln nur die Gefahr eines Abgleitens in Spekulationen, zu denen die vielen Freiheiten, die solche Formulierungen bieten, leicht verführen könnten.

Aber abgesehen davon, daß eine solche Deutung der Spektra noch auf große Schwierigkeiten stößt — vor allem ist die wirkliche Bandenbreite und deren Anzahl erst einmal festzustellen —, möchte ich ein Anzeichen für ein nahes Zusammenrücken oder sogar Zusammenfallen verschiedener Zustände (Entartung) nur bei den Körpern mit schmaler und hoher Rotbande, also den Chlorinen und den Komplexsalzen, annehmen. Dabei kämen unter den Komplexsalzen an erster Stelle die Chlorophyllide mit ihrer extrem hohen

Rotbande, z. B. Methyl-chlorophyllid $a: \varepsilon = 10{\cdot}02 \cdot 10^4$. Beim Methyl-chlorophyllid *a* ist gegenüber dem Methyl-phäophorbid *a* die Rotbande nahezu verdoppelt, und die ihr benachbarten Banden dürften ihre Erhöhung vorwiegend der Zunahme der Rotbande verdanken.

Stellen wir uns nun für die weitere Arbeit auf den Standpunkt, zunächst für die Chlorine die Rotbande als „Mittelpunkt" und wesentlichsten Teil des Spektrums anzusehen, so muß vor allem die eingangs an zweiter Stelle genannte Frage entschieden werden: Welche Grenzen sind dem zu betrachtenden Spektralbereich zu geben. Bildet das ganze sichtbare Spektrum gerade eine zusammenhängende Einheit, oder ist es willkürlich herausgeschnitten? Die Grenze nach dem ultravioletten Ende zu haben wir bereits früher gesucht[1]) und festgestellt, was auch Abb. 7 zeigt, daß im Ultraviolett ein weiteres hohes Bandensystem kommt, das aber nicht so sehr dem geschlossenen Ringsystem des Porphins zukommt als vielmehr seinen Bestandteilen. Wir konnten nämlich in anderen Untersuchungen über die Ultraviolettabsorption der Pyrrolfarbstoffe[2]) zeigen, daß ähnliche Bandensysteme auch die Pyrromethene und Bilirubinoide haben, also Aggregate aus zwei und vier durch Methingruppen kettenförmig verknüpften Pyrrolkernen. Wenn auch die Ultraviolettbanden der Porphine ihnen gegenüber etwas erhöht sind, so ist doch der für das geschlossene Ringsystem charakteristische Teil des Spektrums der oberhalb $\lambda = 440$ mμ liegende. Es blieb also noch die Frage nach der Begrenzung auf der langwelligen Seite zu entscheiden. Zu diesem Zweck ließen wir Ultrarotaufnahmen von drei für die drei Grundsysteme typischen Substanzen herstellen. Die Aufnahmen bzw. die drei abgebildeten Kurven verdanke ich dem außerordentlich liebenswürdigen Entgegenkommen von Herrn Dr. P. Gmelin in Mannheim, der sie im Oppauer Laboratorium (Betriebskontrolle) der I.G. Farbenindustrie AG. Ludwigshafen für uns herstellen ließ. Auch an dieser Stelle möchte ich ihm dafür meinen Dank aussprechen.

Es handelte sich hier vor allem darum, festzustellen, ob im nahen Ultrarot bis etwa $1{\cdot}5\,\mu$ anschließend an das sichtbare Spektrum noch weitere Banden kommen, die von unseren bis zu maximal $0{\cdot}72\,\mu$ führenden Messungen nicht erfaßt wurden. Die Aufnahmen erfolgten mit einem Steinheilschen Steinsalz-Ultrarotspektro-

[1]) F. Pruckner und A. Stern, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 387.

[2]) F. Pruckner und A. Stern, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 25 und **182** (1938) 117.

graphen[1]) in Küvetten mit Steinsalzfenstern. Da die sonst von uns verwendeten Lösungsmittel (Dioxan, Pyridin) in diesem Gebiet zu starke Eigenabsorption haben, wurde als Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Zur Aufnahme wurden stets gesättigte Lösungen hergestellt, und da die Löslichkeit der einzelnen Substanzen beträchtliche Unterschiede aufweist, können die Kurven nur qualitativ bewertet werden, was aber für unsere Zwecke völlig ausreicht.

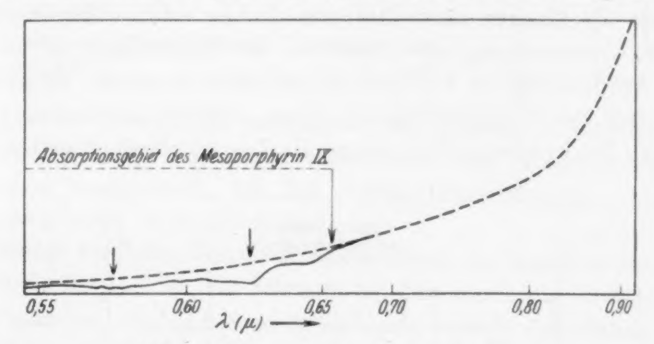


Abb. 8. Meso-porphyrin-IX-methylester.

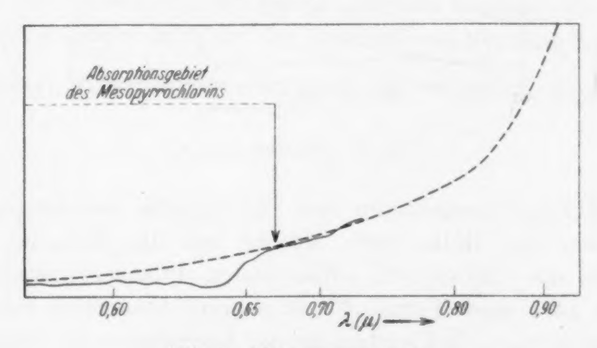


Abb. 9. Meso-pyrrochlorin.

Zur Aufnahme wurde die Küvette einmal mit Tetrachlorkohlenstoff (gestrichelte Kurve) und dann mit der Lösung (ausgezogene Kurve) gefüllt. In den Abb. 8 bis 10 ist die Differenz beider Kurven das Maß der Absorption. Wie aus den Abb. 8 und 9 ersichtlich, wurde durch unsere Messungen das gesamte zusammenhängende Absorptionsgebiet der Porphine und Chlorine umfaßt. Es liegt unterhalb der für unsere Methode maßgebenden Grenze von 0·7 μ. Wesentlich

[1]) E. Lehrer, Z. techn. Physik 18 (1935) 393.

verschieden davon ist das Spektrum des Bacteriosystems, dessen größte Absorption erst oberhalb 0·7 μ beginnt. Während also ein Vergleich der Banden von der Rotbande (I) ausgehend, zwischen Porphinen und Chlorinen erlaubt ist, müssen die Bacteriokörper gesondert betrachtet werden. Quantitative Messungen im nahen Ultrarot werden hier zu zeigen haben, ob Anzahl und Verteilung der Banden hier ähnlich wie in den anderen zwei Systemen ist, ob das Spektrum als Ganzes nach Rot verschoben oder völlig verändert ist. Die Untersuchung der Spektren der Bacteriokörper in ihrer ganzen Ausdehnung ist von um so größerem Interesse, als auch die Assimilation der Purpurbakterien anders verläuft als die der grünen Pflanzen. Da in letzter Zeit mehrmals Zweifel darüber auftauchten,

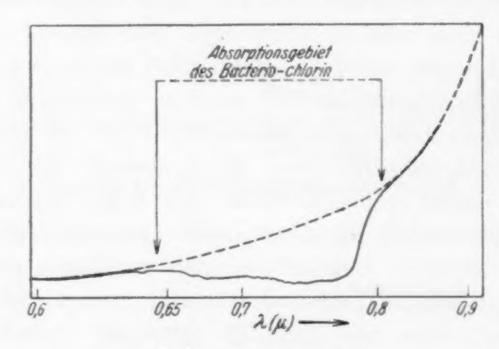


Abb. 10. Bacteriochlorin.

ob das Absorptionsspektrum des Chlorophylls überhaupt bei der Assimilation eine Rolle spielt, scheint mir die Tatsache, daß die anders als die Chlorophyll enthaltenden Pflanzen assimilierenden Bakterien auch einen Farbstoff mit anderer Absorption haben, doch darauf hinzuweisen, daß letztere bei der Assimilation ein maßgebender Faktor ist. Möglicherweise hängt die stark nach Rot verschobene Gesamtabsorption des Bacteriosystems damit zusammen, daß früher in Epochen, wo ein höherer CO_2- und Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre einen größeren Anteil an langwelliger Strahlung bedingte, überwiegend das Bacteriochlorophyll den Platz des Chlorophylls einnahm, wobei zu erwähnen ist, daß auch von H. Fischer[1]) das Bacteriochlorophyll als der entwicklungsgeschichtlich ältere Farbstoff angesehen wird.

---

[1]) Fischer-Orth, Die Chemie des Pyrrols, Bd. II/2. S. 313.

Die Ultrarotmessungen wurden noch weiter über das hier besonders interessierende Gebiet hinaus ausgedehnt, und es traten dabei die in der folgenden Tabelle 2 aufgeführten Absorptionsgebiete hervor.

Tabelle 2.

Substanz	Absorptionsstellen in			
Bacteriochlorin	(0·65) bis 0·80	2·7 (schwach)	3·4	5·7
Mesoporphyrin-IX-dimethylester .	(0·50) bis 0·65		3·4	5·7
Mesopyrrochlorin	0·55 bis 0·70	2·4; 2·7		

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß weitere Absorptionsgebiete erst oberhalb 2μ auftreten, vermutlich dem reinen Schwingungsspektrum angehörend, die für unsere Betrachtungen vorerst von untergeordneter Bedeutung sind.

Somit wird die nächste Aufgabe neben der Analyse der Banden, soweit sie möglich ist, vor allem durch Untersuchung ihrer Rotationsdispersion und die damit zu erreichende bessere Zuordnung, die Betrachtung des Einflusses verschiedener Substituenten in den genannten drei Systemen, vorwiegend aber ein Vergleich der Bacteriokörper mit analogen Körpern der anderen zwei Systeme sein.

München, Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Die Basendissoziationskonstante und die Elektrolytwirkung in Eisessig.

Von

S. Kilpi und **M. Puranen.**

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 18. 9. 40.)

Es wurde die Basendissoziationskonstante der *o*-Amidobenzoesäure in absoluter Essigsäure bei variierendem Elektrolytgehalt bestimmt mit $LiClO_4$ als Zusatzelektrolyt. Die beobachtete Elektrolytwirkung kann mit der Debye-Hückelschen Gleichung dargestellt werden mit Anwendung des Wertes 8·1 Å für das Ionendiameter. Als Dielektrizitätskonstante wurde der Wert 6·13 verwendet. Für die thermodynamische Dissoziationskonstante der *o*-Amidobenzoesäure in absoluter Essigsäure ergab sich bei 20° C $3{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$.

Die Elektrolytwirkung ist außer in wässeriger Lösung in den letzten Jahren auch in mehreren organischen Lösungsmitteln untersucht worden; doch sind die in diesen Lösungsmitteln erhaltenen Ergebnisse wegen der theoretischen und experimentellen Schwierigkeiten im allgemeinen weniger exakt als die in Wasserlösung erhaltenen.

Wie der eine von uns erwiesen hat, kann man sowohl in Wasserlösung als in den organischen Lösungsmitteln die Konzentrationsdissoziationskonstante der Säuren und Basen durch Messen der Pufferkapazität derselben bestimmen[1]). Diese Dissoziationskonstante ist von dem Elektrolytgehalt der Lösung abhängig, und die Bestimmung derselben bietet deshalb ein Mittel dar, um die Elektrolytwirkung zu untersuchen, wie aus den bezüglichen in Wasser- und Alkohollösungen ausgeführten Messungen ersichtlich ist[2]).

In der vorliegenden Arbeit[3]) ist die Elektrolytwirkung in Eisessig nach dieser Methode zur Untersuchung genommen. Diesbezügliche Untersuchungen in Eisessig sind von Interesse wegen der kleinen Dielektrizitätskonstante von Eisessig und wegen der danach theo-

[1]) Kilpi, Suomen Kemistilehti (B) **9** (1936) 7. Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 116. [2]) Kilpi und Meretoja, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 371; **180** (1937) 264. Kilpi, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 464. Varsila, Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 221. [3]) Die Messungen sind im Jahre 1938 ausgeführt worden. Die bisherigen Resultate werden hier vorgestellt, weil die von uns beabsichtigte Fortsetzung der Arbeit wegen des Krieges verspätet wurde.

retisch zu folgernden großen Elektrolytwirkung in demselben. Diese Messungen dienen ihrerseits auch zur Untersuchung des Säure-Basen-Gleichgewichtes in Eisessig, welches Gleichgewicht von Interesse ist wegen des sauren Charakters von Eisessig, worauf die Geeignetheit des Eisessigs als Lösungsmittel bei der Titration von schwachen Basen beruht.

Die Elektrolytwirkung in Eisessig ist früher von CONANT und WERNER[1]) untersucht worden durch Messen des Potentials in halbneutralisierter Basenlösung bei variierendem Elektrolytgehalt der Lösung. Die Messungsergebnisse, die wegen des unbekannten Flüssigkeitspotentials doch etwas unsicher waren, stimmten mit der DEBYE-HÜCKELschen Theorie überein. Der Wassergehalt von Eisessig war 0·2%. Weil die Dielektrizitätskonstante nur in absoluter Essigsäure bekannt ist, nach SMYTH und ROGERS[2]) 6·13 bei 20° C, wurde in den Berechnungen von CONANT und WERNER als angenäherter Wert für die Dielektrizitätskonstante 10 angenommen.

Die Berechnung der Elektrolytwirkung.

Die Berechnung der Elektrolytwirkung aus der gemessenen Konzentrationsdissoziationskonstante der Base wurde in der vorliegenden Arbeit in derselben Weise ausgeführt wie in der Wasserlösung[3]). Aus der Gleichung des Dissoziationsgleichgewichtes im Wasser:

$$\frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} = K_B, \tag{1}$$

in welcher Gleichung $[B^+]$, $[OH^-]$ und $[BOH]$ die bezüglichen Konzentrationen darstellen, ergibt sich für die Beziehung zwischen dieser Konzentrationsdissoziationskonstante und der thermodynamischen Dissoziationskonstante:

$$K_B = K_{0,B} \frac{f_u}{f_B f_{OH}}, \tag{2}$$

wo f_u, f_B und f_{OH} die Aktivitätskoeffizienten von BOH, B^+ und OH^- sind. Durch Bezeichnen des geometrischen Mittelwertes $\sqrt{f_B f_{OH}}$ mit f kann die Gleichung (2) mit der Annahme, daß $f_u = 1$ gesetzt werden darf, in der Form geschrieben werden:

$$\log K_B = \log K_{0,B} - 2 \log f, \tag{3}$$

welche Gleichung die Beziehung des Ionenaktivitätskoeffizienten zu der Konzentrationsdissoziationskonstante angibt.

---

[1]) CONANT und WERNER, J. Amer. chem. Soc. 52 (1930) 4436. [2]) SMYTH und ROGERS, J. Amer. chem. Soc. 52 (1930) 1825. [3]) KILPI mit Mitarbeitern, loc. cit.

Auch in bezug auf Eisessig kommt man mit den obigen Voraussetzungen zu der Beziehung (3), wenn man sich die Base als Acetat in der Lösung vorstellt. Denn das Dissoziationsgleichgewicht des Acetats wird analog der Gleichung (1) dargestellt:

$$\frac{[B^+][Ac^-]}{[BAc]} = K_B. \tag{4}$$

Aus der Gleichung (3) bekommt man mit Hilfe der Theorie von Debye und Hückel[1]) die Beziehung der Konzentrationsdissoziationskonstante zu dem Elektrolytgehalt der Lösung. Wegen des kleinen Wertes der Dielektrizitätskonstante wäre in Eisessig die erweiterte Gleichung von Gronwall, La Mer und Sandved[2]) anzuwenden. Aber die Messungswerte bei den kleinsten Elektrolytkonzentrationen waren unsicher, und gerade bei diesen Konzentrationen wären die späteren Terme der Gleichung von Gronwall, La Mer und Sandved zu berücksichtigen. Deshalb wurde nur mit dem ersten, auch in der ursprünglichen Debye-Hückelschen Gleichung vorkommenden Term gerechnet:

$$\left.\begin{aligned} -\log f &= \frac{3{\cdot}607 \cdot 10^4}{TD} \cdot \frac{1}{10^8 a} \cdot \frac{x}{1+x} \\ x &= \frac{50{\cdot}30}{\sqrt{TD}} \cdot 10^8 a \sqrt{\mu}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

In den numerischen Koeffizienten sind als Faktoren die Loschmidtsche Zahl, die Boltzmannsche Konstante und das elektrische Elementarquantum einbegriffen. T, D und a sind die absolute Temperatur, die Dielektrizitätskonstante und das Ionendiameter.

In absoluter Essigsäure, deren Dielektrizitätskonstante nach Smyth und Rogers[3]) bei 20° C 6·13 ist, bekommt man durch Einsetzen von (5) in (3) bei 20° C:

$$p_{K_B} = p_{K_{0,B}} - \frac{48{\cdot}4 \sqrt{\mu}}{1 + 1{\cdot}187 \cdot 10^8 a \sqrt{\mu}}, \tag{6}$$

während die Gleichung in der Wasserlösung lautet:

$$p_{K_B} = p_{K_{0,B}} - \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 0{\cdot}327 \cdot 10^8 a \sqrt{\mu}}. \tag{7}$$

In der Tabelle 1 und in der Abb. 1 ist die von unseren Messungen in Eisessig ergebene Beziehung von p_{K_B} der o-Amidobenzoesäure zu der Ionenstärke μ dargestellt worden. Beim Berechnen der Ionen-

[1]) Debye und Hückel, Physik. Z. **24** (1923) 185. [2]) Gronwall, La Mer und Sandved, Physik. Z. **29** (1928) 185. [3]) Smyth und Rogers, loc. cit.

Tabelle 1.

$10^2 \sqrt{\mu}$	p_{K_B} (beob.)	p_{K_B} (ber.)	C_B	C_{LiClO_4}	$10^4 \cdot [Ac^-]$
0·00	—	6·452			
1·49	5·815	5·815	0·0235	0·0000	1·895
1·86	5·684	5·681	0·0484	0·0000	3·17
2·33	5·527	5·522	0·0899	0·0000	5·17
4·01	5·143	5·038	0·0899	$0·0_3803$	8·05
5·23	4·851	4·753	0·0899	$0·0_2161$	11·19
7·91	4·252	4·256	0·0899	$0·0_2402$	22·08
10·52	3·932	3·898	0·0900	$0·0_2787$	31·9
14·40	3·456	3·495	0·0900	0·01532	54·4
19·35	3·136	3·139	0·0900	0·02972	77·3

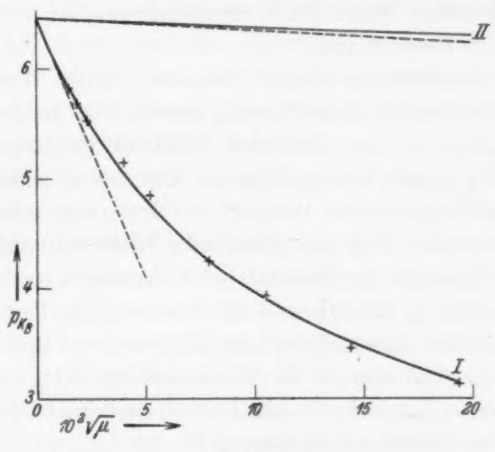


Abb. 1.

stärke ist bei kleiner Ionenstärke die durch den ersten Überchlorsäurezusatz verursachte Elektrolytvermehrung mitberechnet worden, weil der durch diesen Zusatz verursachte Potentialsprung außer acht gelassen wurde beim Bestimmen des Potentialsprunges im Anfang der Titration durch Extrapolation (vgl. S. 282). In der Tabelle sind auch angegeben worden die Basenkonzentration C_B und die Konzentration C_{LiClO_4} von $LiClO_4$ sowie $[Ac^-]$, welche Konzentration aus den bezüglichen Werten von p_{K_B} und C_B sich ergibt mit Hilfe der Gleichung[1]):

$$[Ac^-] = \sqrt{K_B C_B / (1 + K_B / [Ac^-])}. \qquad (8)$$

Die Kurve 1 der Abbildung gibt die Beziehung in Eisessig dar und ist nach der Gleichung (6) mit $10^8 \cdot a = 8{\cdot}1$ gezeichnet worden.

[1]) Vgl. Kilpi, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 118.

Vergleichsweise ist in der Kurve 2 die Abhängigkeit der Dissoziationskonstante von der Elektrolytkonzentration in der Wasserlösung dargestellt worden. Auch im letztgenannten Falle ist mit dem Wert 8·1 für $10^8\,a$ berechnet worden. Die gestrichelten Linien stellen die bezüglichen Grenzgeraden bei unendlicher Verdünnung dar.

Die gemessenen Werte von p_{K_B} sind in der Abbildung mit Kreuzen angegeben worden. Sie passen sich gut an die mit dem oben genannten Ionendiameter berechnete Kurve an, insbesondere in Anbetracht der großen Elektrolytwirkung. Beim Zunehmen der Ionenstärke von 0·0002 bis 0·04 wächst die Dissoziationskonstante ungefähr 500fach. Der obige Wert des Ionendiameters ist von einer wahrscheinlichen Größenordnung.

Aus der Abbildung ist die im Vergleich zu der Wasserlösung viel größere Elektrolytwirkung in Eisessig ersichtlich. In diesem Lösungsmittel tritt schon in den kleinsten Elektrolytkonzentrationen eine verhältnismäßig starke Krümmung der Kurve vor. Diese Krümmung wird verursacht durch den Einfluß des Ionendiameters, und es ist deshalb zu schließen, daß die spezifische Elektrolytwirkung der verschiedenen Elektrolyte in Eisessig bei kleineren Konzentrationen als in der Wasserlösung zum Vorschein kommt. In Eisessig ist schon bei $\mu = 0{\cdot}0002$ die Abweichung der Kurve von der Grenzgeraden ungefähr gleich groß wie in der Wasserlösung bei $\mu = 0{\cdot}04$.

Als thermodynamische Basendissoziationskonstante der *o*-Amidobenzoesäure ergibt sich in Eisessig $3{\cdot}53 \cdot 10^{-7}$.

Die Messungen.

Zur Untersuchung der Elektrolytwirkung wurde die Basendissoziationskonstante der *o*-Amidobenzoesäure bei variierendem Elektrolytgehalt bestimmt. Als Elektrolytzusatz zu der *o*-Amidobenzoesäure wurde $LiClO_4$ verwendet. In den Titrationen war als Meßflüssigkeit $HClO_4$ in absoluter Essigsäure.

Die zu den Messungen verwendete absolute Essigsäure war aus dem wasserhaltigen 98%igen Eisessig bereitet worden. Dieser wurde entwässert durch Destillation mit P_2O_5 oder durch Kochen mit einem Überschuß von Acetanhydrid. In beiden Fällen enthielt die erhaltene Essigsäure etwas Acetanhydrid. Der Gehalt an Anhydrid wurde bestimmt durch Titration von einer gewogenen Menge der *o*-Amidobenzoesäure in dieser Essigsäure mit $HClO_4$[1]). Zur Beseitigung des

[1]) Kilpi, Suomen Kemistilehti (B) 11 (1938) 7; 13 (1940) 19.

Überschusses von Acetanhydrid wurde die Essigsäure mit der nach dem Titrationsergebnis berechneten Menge von Wasser gekocht. Es wurde hierbei etwas weniger Wasser zugesetzt als zur vollständigen Entfernung des Anhydrids nötig war. Die hierbei zurückbleibende kleine Menge des Anhydrids wird in den Messungen von der gelösten *o*-Amidobenzoesäure durch Anilidbildung verbraucht und wirkt auf die Resultate der Messungen deshalb nicht ein. Beim Berechnen der Dissoziationskonstante wurde die Konzentration nach der zurückbleibenden *o*-Amidobenzoesäure berechnet, deren Konzentration jedesmal durch potentiometrische Titration ermittelt wurde.

Die in den hier vorgestellten Messungen verwendete Essigsäure enthielt 0·015% Acetanhydrid. Außerdem wurden die Messungen in einer Essigsäure ausgeführt, die 0·055% Acetanhydrid enthielt. In beiden Lösungsmitteln wurden miteinander übereinstimmende Werte für die Dissoziationskonstante erhalten.

Die Eisessiglösung von Überchlorsäure war aus 70%iger wässeriger Überchlorsäure bereitet worden, wobei das Wasser mit einem Überschuß von Acetanhydrid entfernt wurde. Das zurückbleibende Anhydrid, dessen Menge durch Titration von wechselnden, gewogenen Mengen der *o*-Amidobenzoesäure mit der zu untersuchenden Überchlorsäurelösung bestimmt werden kann[1]), wurde mit einer berechneten Menge Wasser entfernt. Die zu den Messungen verwendete Überchlorsäurelösung enthielt kein Anhydrid.

Die Berechnung der Dissoziationskonstante aus der Pufferkapazität der Basenlösung geschah in früher dargestellter Weise[2]).

In den vorher untersuchten Wasser- und Alkohollösungen kann die Pufferkapazität in der Weise ermittelt werden, daß die Lösung der zu untersuchenden schwachen Base, zu der ein wenig von einer starken Base zugesetzt worden war, mit einer starken Säure über den Minimumpunkt der Pufferkapazität titriert wird. Weil in Eisessig in dieser Weise kein gutes Minimum zu bekommen war, wurde die Pufferkapazität der *o*-Amidobenzoesäure im Anfang der Titration bestimmt durch Messen des Potentialsprunges beim Zusetzen von Überchlorsäure zu der *o*-Amidobenzoesäure ohne Zusatz einer starken Base. Bei den kleinsten Elektrolytkonzentrationen war der durch den ersten Überchlorsäurezusatz bewirkte Potentialsprung

---

1) KILPI, loc. cit. 2) Weil die Dissoziationskonstante in den $LiClO_4$-haltigen Lösungen groß war, wurde bei diesen nach der genauen Methode gerechnet. KILPI und MERETOJA, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 373.

besonders groß. Bei weiteren Zusätzen nahm der Potentialsprung dann regelmäßig ab. Es ist anzunehmen, daß der erste große Potentialsprung wegen der starken Elektrolytwirkung in Eisessig durch die große relative Veränderung der Elektrolytkonzentration beim ersten Überchlorsäurezusatz verursacht wird. Der Potentialsprung im Anfang der Titration, woraus die Pufferkapazität der Basenlösung sich ergibt, wurde deshalb aus den späteren Werten des Potentialsprunges durch Extrapolation ermittelt, nachdem zu der Lösung zuerst ein Tropfen der Meßflüssigkeit zugesetzt worden war.

Bei der Ausführung der Potentialmessungen wurde, wie in den früheren Arbeiten[1]), als Indikatorelektrode eine Wasserstoffelektrode verwendet. Der Wasserstoff wurde aus einer mit elektrolytisch bereitetem Wasserstoff gefüllten Bombe durch zwei mit absoluter Essigsäure versehenen Waschflaschen in das Titrationsgefäß eingeleitet.

Wegen der schlechten Leitfähigkeit der Basenlösung in Eisessig war das von uns in den Potentialmessungen als Nullinstrument früher verwendete D'ARSONVALsche Spiegelgalvanometer zu unempfindlich bei den ohne Elektrolytzusatz ausgeführten Messungen. Als Nullinstrument wurde deshalb ein COMPTON-Quadrantenelektrometer angewendet, welches bei mittlerer Empfindlichkeitseinstellung unabhängig von der Leitfähigkeit der Lösung eine Genauigkeit von 0·2 mV zuließ.

Um die äußeren elektrischen Störungen zu eliminieren, war das ganze Meßsystem einschließlich des Titrationsgefäßes geerdet. Dies wurde in der Weise erzielt, daß das Potentiometer und das Titrationsgefäß in mit geerdetem Stanniol bekleideten Pappkästen eingebettet wurden. Mit dieser Anordnung waren die Elektrometerausschläge auch bei den schlechtest leitenden Lösungen ruhig und sicher.

In den Tabellen 2 bis 10 sind die Titrationen dargestellt worden. Das Volumen der Flüssigkeit war 25 cm³. C_B gibt die Konzentration der *o*-Amidobenzoesäure in Molen per Liter Lösung an im Anfang der Titration. C_{LiClO_4} ist die bezügliche Konzentration von $LiClO_4$. Als Meßflüssigkeit wurde eine 0·1011 norm. Überchlorsäurelösung verwendet. Die zugefügte Menge der Meßflüssigkeit ist in den Tabellen in Tropfen (*t*) und in Kubikzentimetern (*a*) angegeben worden. Das in den Rechnungen angewendete Volumen eines einzelnen Zu-

[1]) Vgl. insbesondere KILPI, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 116.

satzes wurde aus der ersten und letzten Bürettenablesung berechnet, obgleich die Bürettenablesungen nach jedem Zusatz in den Tabellen angegeben worden sind. E ist das Potential (in Millivolt) einer 0·1 norm. Kalomelelektrode gegen die bezügliche Wasserstoffelektrode, und ΔE ist der Potentialsprung beim Zufügen der Meßflüssigkeit.

Die Temperatur war 20° C.

Tabelle 2.
$C_B = 0{\cdot}0235$; μ[1]) $= 2{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$.

t	a	E	ΔE
0		358·8	
1	0·008	354·6	4·2
3	0·024	350·9	3·7
5	0·040	347·6	3·3
7	0·053	344·7	2·9
9	0·068	341·8	2·9
11	0·082	339·2	2·6

$\Delta E_a = 4{\cdot}0$; $\Delta a = 0{\cdot}0148$;
$P = 8{\cdot}65 \cdot 10^{-4}$; $K_B = 1{\cdot}53 \cdot 10^{-6}$.

Tabelle 3.
$C_B = 0{\cdot}0484$; μ[1]) $= 3{\cdot}46 \cdot 10^{-4}$.

t	a	E	ΔE
0		368·8	
1	0·007	367·5	1·3
4	0·030	364·1	3·4
7	0·050	361·1	3·0
10	0·073	358·3	2·8
13	0·094	355·6	2·7
16	0·115	353·2	2·4

$\Delta E_a = 3{\cdot}52$; $\Delta a = 0{\cdot}0216$;
$P = 14{\cdot}42 \cdot 10^{-4}$; $K_B = 2{\cdot}07 \cdot 10^{-6}$.

Tabelle 4.
$C_B = 0{\cdot}0899$; μ[1]) $= 5{\cdot}43 \cdot 10^{-4}$.

t	a	E	ΔE
0	0·000	377·1	
1	0·009	376·6	0·5
6	0·045	373·1	3·5
11	0·080	370·0	3·1
16	0·117	367·0	3·0
21	0·152	364·1	2·9
26	0·189	361·8	2·3

$\Delta E_a = 3{\cdot}58$; $\Delta a = 0{\cdot}0360$;
$P = 23{\cdot}67 \cdot 10^{-4}$; $K_B = 2{\cdot}97 \cdot 10^{-6}$.

Tabelle 5. $C_a = 0{\cdot}0899$;
$C_{LiClO_4} = 0{\cdot}000803$; $\mu = 16{\cdot}08 \cdot 10^{-4}$.

t	a	E	ΔE
0	0·000	361·3	
1	0·006	360·6	0·7
7	0·050	358·0	2·6
13	0·094	355·7	2·3
19	0·138	353·6	2·1
25	0·180	351·8	1·8
31	0·223	350·1	1·7

$\Delta E_a = 2{\cdot}76$; $\Delta a = 0{\cdot}0434$;
$P = 36{\cdot}64 \cdot 10^{-4}$; $K_B = 7{\cdot}20 \cdot 10^{-6}$.

Tabelle 6. $C_B = 0{\cdot}0899$;
$C_{LiClO_4} = 0{\cdot}001606$; $\mu = 27{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$.

t	a	E	ΔE
0	0·000	355·5	
1	0·009	355·0	0·5
12	0·089	351·6	3·4
23	0·168	348·7	2·9
34	0·247	346·1	2·6
45	0·326	343·9	2·2
56	0·404	341·9	2·0

$\Delta E_a = 3{\cdot}61$; $\Delta a = 0{\cdot}079$;
$P = 5{\cdot}12 \cdot 10^{-3}$; $K_B = 1{\cdot}41 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 7. $C_B = 0{\cdot}0899$;
$C_{LiClO_4} = 0{\cdot}004016$; $\mu = 62{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$.

t	a	E	ΔE
0	0·000	348·1	
1	0·009	347·9	0·2
17	0·124	345·3	2·6
34	0·245	342·8	2·5
51	0·370	340·6	2·2
68	0·489	338·5	2·1
85	0·611	336·6	1·9
102	0·732	334·8	1·8

$\Delta E_a = 2{\cdot}85$; $\Delta a = 0{\cdot}122$;
$P = 10{\cdot}03 \cdot 10^{-3}$; $K_B = 5{\cdot}60 \cdot 10^{-5}$.

[1]) Vgl. S. 279.

Tabelle 8. $C_B = 0{\cdot}0900$;
$C_{LiClO_4} = 0{\cdot}00787$; $\mu = 1{\cdot}106 \cdot 10^{-2}$.

t	a	E	E
0	0·000	343·1	0·2
1	0·010	342·9	2·2
	0·150	340·7	2·2
	0·300	338·5	2·0
	0·450	336·5	1·9
	0·600	334·6	1·8
	0·750	332·8	1·6
	0·900	331·2	

$\Delta E_a = 2{\cdot}45$; $\Delta a = 0{\cdot}150$;
$P = 14{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$; $K_B = 1{\cdot}17 \cdot 10^{-4}$.

Tabelle 9. $C_B = 0{\cdot}0900$;
$C_{LiClO_4} = 0{\cdot}01532$; $\mu = 2{\cdot}075 \cdot 10^{-2}$.

a	E	ΔE
0·000	337·3	2·3
0·250	335·0	2·3
0·500	332·7	2·1
0·750	330·6	2·1
1·000	328·5	1·9
1·250	326·6	1·9
1·500	324·7	

$\Delta E_a = 2{\cdot}41$; $\Delta a = 0{\cdot}250$;
$P = 2{\cdot}43 \cdot 10^{-2}$; $K_B = 3{\cdot}50 \cdot 10^{-4}$.

Tabelle 10. $C_B = 0{\cdot}0900$;
$C_{LiClO_4} = 0{\cdot}02972$; $\mu = 3{\cdot}75 \cdot 10^{-2}$.

a	E	E
0·000	335·5	2·7
0·400	332·8	2·6
0·800	330·2	2·5
1·200	327·7	2·4
1·600	325·3	2·4
2·000	322·9	

$\Delta E_a = 2{\cdot}75$; $\Delta a = 0{\cdot}400$;
$P = 3{\cdot}42 \cdot 10^{-2}$; $K_B = 7{\cdot}31 \cdot 10^{-4}$.

Helsinki (Finnland), Chemisches Laboratorium der Universität.

Über die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen von Monochlor-, Monobrom- und Monojodessigsäure mit Wasser.

Von

F. Kunze und **H. Merkader.**

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 16. 9. 40.)

Aus der Temperaturabhängigkeit der oben genannten Reaktionen werden nach der Gleichung $q = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}$ die Aktivierungswärmen Q und nach der Gleichung $\alpha = k \cdot e^{q/RT}$ die sogenannten Aktionskonstanten α berechnet. Die Aktionskonstanten stehen untereinander im selben Verhältnis wie die bereits früher bestimmten Quantenausbeuten derselben drei Reaktionen im ultravioletten Licht. Das Ergebnis wird diskutiert.

Es sollten die Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten der Reaktion:

$$CH_2XCOOH + HOH = CH_2OHCOOH + HX,$$

wobei $X = Cl$ oder Br oder J ist, ermittelt werden. Die Umsetzung der Monochloressigsäure war bereits der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen[1]), ebenso die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Die analoge Reaktion der Monobromessigsäure ist weitaus seltener untersucht worden, während über die gleiche Reaktion der Monojodessigsäure unseres Wissens überhaupt keine Messungen vorliegen.

Da die gefundenen Angaben nur sehr mäßige Übereinstimmung zeigen, lag der Gedanke nahe, die Reaktion aller drei Substanzen unter möglichst einheitlichen Bedingungen bezüglich ihrer Geschwindigkeit und Temperaturabhängigkeit zu untersuchen. In nachstehender Tabelle sind die Ergebnisse der Versuche zusammengestellt. Die k-Werte sind nach der für monomolekulare Reaktionen gültigen Gleichung $k = 1/t \ln a/a - x$ berechnet, worin t die Zeit in Minuten, a die ursprüngliche Menge Säure, $(a - x)$ die zur Zeit t vorhandene Menge bedeuten. Die jeweiligen Größen von k sind der Durchschnitt von 5 bis 10 Werten. T ist die absolute Temperatur. Der mittlere Fehler in $\ln k$ schwankt zwischen 0·02 und 0·10.

---

[1]) Z. B. Buchanan, Ber. dtsch. chem. Ges. **4** (1871) 340. van 't Hoff, Etud. de Dynam. Chem. Amsterdam **1884**. G. Senter, Z. physik. Chem. **70** (1910) 512. H. Euler und H. Cassel, Z. physik. Chem. **84** (1913) 371.

Monochloressigsäure:

T:	343·2	349·2	353·2	361·2	372·7
$\ln k$:	−10·73	−10·13	−9·70	−8·77	−7·78
$1/T \cdot 10^5$:	291	278	284	277	269

Monobromessigsäure:

T:	323·2	341·2	351·2	353·2	361·2	362·2	372·7
$\ln k$:	−9·72	−7·74	−6·96	−6·70	−6·03	−5·67	−4·98
$1/T \cdot 10^5$:	310	293	285	283·5	277	276	269

Monojodessigsäure:

T:	323·2	341·2	351·2	353·2	361·2	372·7
$\ln k$:	−11·29	−9·26	−8·48	−8·34	−7·67	−6·65
$1/T \cdot 10^5$:	310	293	285	284	277	269

Trägt man die gefundenen $\ln k$-Werte gegen $1/T$ auf, so erhält man je eine Gerade (Abb. 1). Jede Gerade wurde so gelegt, daß sie möglichst alle Punkte berührt. So konnte auf graphischem Wege die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur mit größerer Genauigkeit ermittelt werden. Es wurden nach der Gleichung:

$$q = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2} \qquad (1)$$

die Aktivierungswärmen q, nach der Gleichung:

$$\alpha = k \cdot e^{q/RT} \qquad (2)$$

die Aktionskonstanten α ermittelt.

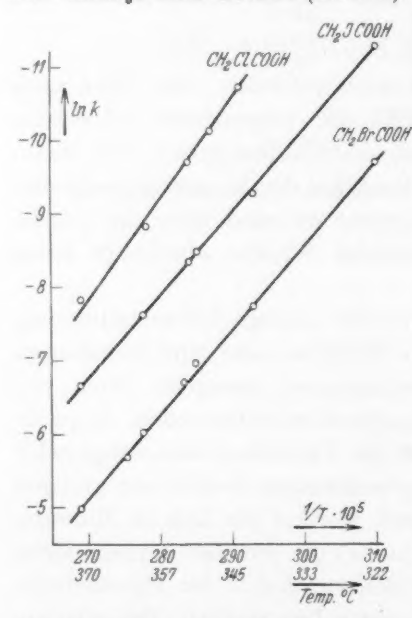


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Hydrolyse von $CH_2X \cdot COOH$.

$CH_2ClCOOH$
$q = 26030$ cal
$\alpha = 6{\cdot}31 \cdot 10^{11}$

	$CH_2BrCOOH$	CH_2JCOOH
$q =$	23070 cal	22580 cal
$\alpha =$	$1{\cdot}96 \cdot 10^{11}$	$0{\cdot}52 \cdot 10^{11}$

Die Aktionskonstanten der drei Reaktionen verhalten sich also wie

1·0 : 0·31 : 0·082.

Die Reihe ist ein gutes Beispiel dafür, daß selbst bei sehr nahe verwandten Reaktionen die beiden maßgebenden Konstanten der Gleichung (2) sich merklich ändern können. Bemerkenswert ist, daß beim mittleren Glied der Reihe, der Bromessigsäure, ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird, wie aus der Abbildung zu ersehen ist.

Dieselben Reaktionen verlaufen auch im ultravioletten Licht. Die Quantenausbeuten dieser Reaktionen verhalten sich interessanterweise wie:

$$1 \cdot 0 : 0 \cdot 32^{1)} : 0 \cdot 07^{2)}\,^{3)},$$

d. h. also: photochemische Quantenausbeuten und Aktionskonstanten sind bei diesen Reaktionen innerhalb der Fehlergrenzen einander streng proportional.

Nun handelt es sich ja bei den Licht- und Dunkelreaktionen um verschiedene Aktivierungsvorgänge. Während die Aktivierung der Lichtreaktion, d. h. die Abspaltung des Halogenatoms durch Elektronenanregung, und zwar an einer ganz bestimmten Stelle des Moleküls, der lichtabsorbierenden Gruppe, geschieht, handelt es sich bei der Aktivierung der Dunkelreaktion darum, daß gewisse Säuremolekeln irgendwie auf Grund thermischer Schwankungen die Energie q annehmen. Unser Ergebnis besagt, daß, wenn einmal Aktivierung erfolgt ist, das weitere Verhalten der aktivierten Molekeln gleich zu sein scheint. Dies dürfte also hier heißen, daß die einerseits durch Absorption eines Lichtquants (dessen $h\nu$ allerdings erheblich größer als q ist) aktivierten und die andererseits durch thermische Schwankung mit mindestens der Energie q beladenen Moleküle ungeachtet der verschiedenen Anregungsart die gleiche Abstufung der Wahrscheinlichkeit besitzen, mit dem überschüssig vorhandenen Wasser die Reaktion zu vollziehen. Dieses Verhalten könnte etwa dadurch erklärt werden, daß in beiden Fällen der gleiche Elementarvorgang, nämlich die Aktivierung der Bindung zwischen Halogen und Kohlenstoff, maßgebend ist. Festgestellt ist jedenfalls, daß unter Umständen bei photochemischen und Dunkelreaktionen weitgehende

[1]) RUDBERG, Z. Physik **24** (1924) 247. [2]) A. KAILAN und F. KUNZE, Mh. Chem. **71** (1938) 373 bis 423. [3]) In letzter Zeit wurde von L. KÜCHLER und H. PICK in der Z. physik. Chem. (B) **45**, S. 116ff. die Quantenausbeute der Reaktion der Chloressigsäure zu $0 \cdot 62 \pm 0 \cdot 04$ gefunden. Das ändert aber nichts am Verhältnis der Quantenausbeuten untereinander, da die beiden anderen auf Chloressigsäure bezogen sind.

Parallelität bestehen kann. Es wird Aufgabe der nächsten Zeit sein, weitere Reaktionen auf die oben angeführten Zusammenhänge hin zu untersuchen.

Experimentelles.

Von den benutzten Säuren stammte die Monochloressigsäure von Merck, die Monobromessigsäure von Schering-Kahlbaum, während die Monojodessigsäure im hiesigen Laboratorium nach der Vorschrift von Abderhalden und Guggenheim (Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, S. 2853) hergestellt wurde. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Reindarstellung der verschiedenen Substanzen geschenkt, welche durch Umkristallisieren bzw. fraktionierte Destillation solange gereinigt wurde, bis Schmelzpunkt bzw. Siedepunkt und Molekulargewicht mit den in der Literatur vorhandenen Angaben übereinstimmten.

Von jeder Säure wurden zwei Konzentrationen (etwa $^1/_5$ norm. und $^1/_{50}$ norm.) hergestellt und der acidimetrische Titer mit Phenolphthalein als Indikator bestimmt. Je 10 cm³ wurden in einem 100 cm³ fassenden Jenaer Kolben pipettiert und sodann mit einem Gummistopfen verschlossen. Diese Kolben wurden in einem Thermostaten bei der jeweils erforderlichen Temperatur stehen gelassen. Nach der Zeit t wurde jeweils der gesamte Kolbeninhalt mit Barytlauge titriert. Bei 100° C befanden sich die Substanzen, in Bombenröhrchen aus Jenaer Glas eingeschmolzen, in kochendem Wasser. Die genaue Siedetemperatur wurde unter Berücksichtigung des Barometerstandes ermittelt. Bei 50° C befanden sich die Kolben in einem Wasserthermostaten, bei den übrigen Temperaturen in einem Luftthermostaten.

An dieser Stelle sei Herrn Prof. Dr. L. Ebert für sein reges Interesse und stets gezeigte Anteilnahme herzlicher Dank ausgesprochen.

Über den Abbau langer kettenförmiger Moleküle.

Von

I. Sakurada und S. Okamura.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 17. 8. 40.)

Auf Grund einer der von W. Kuhn benutzten ähnlichen statistischen Überlegung wurde eine theoretische Gleichung abgeleitet, die die Beziehung zwischen dem viscosimetrisch nach H. Staudinger ermittelten mittleren Molekulargewicht und der Anzahl der aufgespaltenen Bindungen langer Kettenmoleküle wiedergibt. Unter Voraussetzung der Gleichheit aller spaltbaren Bindungen wurde mit Hilfe der obigen Beziehung die Kinetik des hydrolytischen Abbaus der Cellulose in konzentrierten Säurelösungen viscosimetrisch verfolgt und gefunden, daß die theoretischen Gleichungen die Versuchsergebnisse gut wiedergeben können.

Der Abbau langer kettenförmiger Moleküle wurde von K. Freudenberg[1]) und W. Kuhn[2]) in quantitativer Form behandelt, wobei insbesondere W. Kuhn Formeln abgeleitet hat, die für den Abbau hochpolymerer Kettenmoleküle von Wichtigkeit sind. Leider hat W. Kuhn nur den Fall berücksichtigt, in dem die ursprüngliche Kette sehr lang und die Spaltstücke ziemlich kurz sind. In der vorliegenden Abhandlung soll der Fall behandelt werden, in dem nicht nur die ursprüngliche Kette, sondern auch die Spaltstücke beliebig lang sind.

Wir gehen von ähnlicher statistischer Überlegung aus wie W. Kuhn, aber legen als Ausgangsmaterial nicht nur eine Kette, sondern mehrere gleichlange Ketten zugrunde.

1. Wahrscheinlichkeit der Bildung der verschiedenen Bruchstücke.

Wenn man als Ausgangsmaterial n Ketten von $N+1$ Gliedern zugrunde legt, dann ist die Anzahl der ursprünglich vorhandenen Bindungen nN. Sind nun von diesen nN Bindungen ns durch irgendeinen Einfluß gespalten worden, so kann man das veränderte Präparat durch den Spaltungsgrad α

$$\alpha = \frac{ns}{nN} = \frac{s}{N} \tag{1}$$

kennzeichnen. Hier bedeutet s die mittlere Zahl der Bindungen, die pro eine ursprüngliche Kette gespalten wurden.

[1]) K. Freudenberg, Liebigs Ann. Chem. **460** (1928) 288. Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1510. [2]) W. Kuhn, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1503.

Wenn alle Bindungen gleichartig sind, so ergibt sich die Wahrscheinlichkeit dafür, daß irgendeine von ihnen, z. B. die k-te, aufgespalten wird zu

$$w_k = s/N = \alpha \tag{2}$$

und demgemäß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sie nicht aufgespalten worden ist zu

$$w'_k = \frac{nN - ns}{nN} = 1 - \alpha. \tag{3}$$

Wir wollen nun die Wahrscheinlichkeit dafür berechnen, daß aus der ursprünglichen Kette das Stück zwischen dem $(r+1)$-ten und $(r+P)$-ten Glied als zusammenhängendes P-gliedriges Bruchstück herausgespalten worden ist. Hierzu ist notwendig, daß die r-te Bindung gelöst, die darauffolgenden P-Bindungen nicht gelöst und die $(P+1)$-te wieder gelöst worden ist. Diese Wahrscheinlichkeit ergibt sich als Produkt der bereits berechneten Wahrscheinlichkeiten w_k bzw. w'_k und ist somit gleich

$$\alpha^2 (1-\alpha)^{P-1} = \bar{w}_P. \tag{4}$$

Obwohl diese Formel mit den KUHNschen vollkommen identisch ist, ist die Ableitung etwas anders. W. KUHN hat nämlich nur eine Kette von $N+1$ Gliedern zugrunde gelegt und vorausgesetzt, daß N unendlich groß und P sehr klein ist. Wir legen, wie schon oben erwähnt, n Ketten von $N+1$ Gliedern zugrunde und setzen voraus, daß $n(N+1)$ unendlich groß ist; in unserem Falle kann P beliebig groß sein.

Die Möglichkeiten, auf Grund deren Bruchstücke mit P-Gliedern überhaupt entstehen können, ist pro eine Ausgangskette $N-P$, daher insgesamt $n(N-P)$. Die Anzahl der P-Bruchstücke ist daher gleich

$$n(N-P)\bar{w}_P = n(N-P)\alpha^2(1-\alpha)^{P-1}. \tag{5}$$

Die Ausbeute an P-zähligen Bruchstücken ist

$$\varphi_P = \frac{Pn(N-P)\alpha^2(1-\alpha)^{P-1}}{n(N+1)} = \frac{P(N-P)\alpha^2(1-\alpha)^{P-1}}{N+1}. \tag{6}$$

P-zählige Bruchstücke werden nicht nur auf diese Weise, sondern auch auf andere Weise gebildet. Wird von einem Ende der ursprünglichen Kette bis zur $(P-1)$-ten Bindung keine Bindung gelöst und die P-te gelöst, so entstehen auch P-zählige Bruchstücke. Durch ähnliche Betrachtung wie oben ergibt sich die Ausbeute der auf diese Weise gebildeten P-zähligen Bruchstücke

$$\varphi'_P = \frac{P2n\alpha(1-\alpha)^{P-1}}{n(N+1)} = \frac{2P\alpha(1-\alpha)^{P-1}}{N+1}. \tag{7}$$

W. KUHN hat diesen Anteil vernachlässigt, weil er vorausgesetzt hat, daß N unendlich groß ist.

Bei der allgemeinen Diskussion des Abbaues hochmolekularer Ketten muß man aber auch die Wahrscheinlichkeit dafür in Rechnung setzen, daß die ursprüngliche Kette intakt bleibt. Diese Wahrscheinlichkeit ist pro eine Kette

$$\bar{w}_N = (1-\alpha)^N. \tag{8}$$

Die Ausbeute ist daher

$$\varphi_{N+1} = \frac{n(N+1)(1-\alpha)^N}{n(N+1)} = (1-\alpha)^N. \tag{9}$$

2. Über den viscosimetrisch ermittelten mittleren Polymerisationsgrad des Abbauproduktes.

Das Abbauprodukt der hochmolekularen Kettenmoleküle ist ein Gemisch von Molekülen einheitlicher Struktur, jedoch verschiedenen Polymerisationsgrades. Solch ein Gemisch wurde von STAUDINGER und Mitarbeitern[1]) als polymolekulares Gemisch bezeichnet.

Für die Viscosität einer Lösung eines polymolekularen Gemisches gilt auf Grund der STAUDINGERschen Viscositätsbeziehung

$$\frac{\eta_{sp}}{\Sigma c_i} = \frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot P_v = \frac{K_m \cdot \Sigma P_i \cdot c_i}{\Sigma c_i}$$

oder

$$P_v = \frac{\Sigma P_i \cdot c_i}{\Sigma c_i}. \tag{10}$$

Hierbei ist η_{sp} die spezifische Viscosität, c die Gesamtkonzentration in g/Liter, K_m eine Konstante und c_i der Anteil der Moleküle vom Polymerisationsgrad P_i.

Bei einem polymolekularen Abbauprodukt ist

$$c_i = \varphi_P + \varphi'_P$$

und

$$\Sigma c_i = \Sigma \varphi_P + \Sigma \varphi'_P + \varphi_{N+1}.$$

Durch Einsetzung dieser Beziehung in Formel (10) ergibt sich

$$P_v = \frac{\Sigma P_i \cdot c_i}{\Sigma c_i} = \frac{\Sigma P_i \cdot \varphi_P + \Sigma P_i \cdot \varphi'_P + (N+1)\varphi_{N+1}}{\Sigma \varphi_P + \Sigma \varphi'_P + \varphi_N},$$

oder präziser ausgedrückt

$$P_v = \frac{\sum_1^{N-1} \frac{P_i^2}{N+1}(N-P_i)\alpha^2(1-\alpha)^{P_i-1} + \sum_1^{N} \frac{P_i^2}{N+1} 2\alpha(1-\alpha)^{P_i-1} + (N+1)(1-\alpha)^N}{\sum_1^{N-1} \frac{P_i}{N+1}(N-P_i)\alpha^2(1-\alpha)^{P_i-1} + \sum_1^{N} \frac{P_i}{N+1} 2\alpha(1-\alpha)^{P_i-1} + (1-\alpha)^N}. \tag{11}$$

---

[1]) Vgl. H. STAUDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 3022, sowie die nachfolgende Arbeit.

Jede Summation der obigen Gleichung stellt eine Potenzreihe dar und läßt sich ziemlich leicht auswerten. Der Nenner der Formel (11) muß gleich eins sein, weil definitionsgemäß $\Sigma c_i = 1$ ist. Nach der Durchrechnung ergibt sich tatsächlich, daß der Nenner gleich zu eins ist. Durch Durchrechnung des Zählers erhält man, ebenfalls ohne irgendeine Vernachlässigung, eine ziemlich einfache Beziehung

$$P_v = \frac{1}{\alpha^2(N+1)} \left\{ 2\alpha(N+2) - \alpha^2(N+1) - 2 + 2(1-\alpha)^{N+2} \right\}. \qquad (12)$$

Wenn der Polymerisationsgrad des Ausgangsmaterials bekannt ist, gestattet Formel (12), aus dem viscosimetrisch ermittelten mittleren Polymerisationsgrad den Spaltungsgrad α bzw. die mittlere Anzahl der aufgespalteten Bindungen s zu finden. Kennt man einmal s, so läßt sich die Kinetik des Abbaues langer Kettenmoleküle auf der streng theoretischen Grundlage behandeln. Es wird hiervon später nochmal die Rede sein.

Nimmt man nun an, daß in Formel (12) N ziemlich groß und α klein ist, dann vereinfacht sich die Formel

$$\frac{P}{N} = \frac{2}{\alpha^2 N^2}\left(\alpha N - 1 + \frac{1}{e^{\alpha N}}\right)$$
$$= \frac{2}{s^2}\left(s - 1 + \frac{1}{e^s}\right). \qquad (13)$$

Die obige Annahme trifft fast immer zu, wenn man den Abbau viscosimetrisch behandeln will. N bedeutet nunmehr den Polymerisationsgrad des Ausgangsmaterials. Es ist sehr wichtig, daß in der rechten Seite der Formel (13) weder α noch N enthalten, sondern nur das Produkt von α und N, d. h. s, enthalten ist.

Formel (13) besagt daher, daß durch Abbau der mittlere Polymerisationsgrad, unabhängig von dem Polymerisationsgrad des Ausgangsmaterials, im gleichen Verhältnis erniedrigt wird, wenn die mittlere Anzahl der pro eine ursprüngliche Kette gespaltenen Bindungen dieselbe ist. Setzt man in Formel (13) $P/N = 1/2$, so ergibt $s = 2{\cdot}828$. Das bedeutet, daß es nötig ist, um den Polymerisationsgrad bis zur Hälfte des ursprünglichen herab zu setzen, daß 2·8-Bindungen pro eine ursprüngliche Kette gespalten ist. In diesem Zusammenhang ist der Befund von H. STAUDINGER und I. JURISCH[1]) beachtenswert, daß bei dem autoxydativen Abbau der Cellulose in Schweizer-Lösung 1 Mol einer makromolekularen Cellulose ganz unabhängig von dem Polymerisationsgrad des Ausgangsmateriales durch 4 bis 6 Sauer-

[1]) H. STAUDINGER und I. JURISCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 71 (1938) 2283.

stoffatome zu einer Cellulose vom halben Durchschnittspolymerisationsgrad abgebaut wird. Während diese Autoren geneigt sind anzunehmen, daß ein Fadenmolekül der Cellulose ungefähr in der Mitte gesprengt wird, ist diese Tatsache vielmehr durch Formel (13) als die eindeutige Konsequenz der Theorie erklärbar, in der die vollständige Gleichheit aller spaltbaren Bindungen vorausgesetzt ist.

3. Kinetik des Abbaues der Kettenmoleküle.

Über die Kinetik des Abbaues der Kettenmoleküle liegen klare Publikationen von K. Freudenberg, W. Kuhn und Mitarbeiter[1]) vor. In den genannten Abhandlungen wurde nur weitgehender Abbau theoretisch sowie experimentell behandelt.

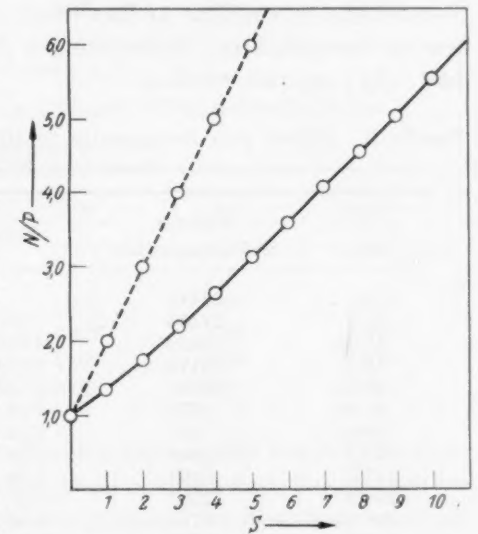


Abb. 1. Die starke Linie bedeutet die nach Formel (13), die gebrochene die nach Formel (14) berechneten Werte.

Alf af Ekenstam[2]) hat ebenfalls dieses Problem behandelt und eine kinetische Gleichung abgeleitet. Ermittelt man wie Ekenstam den mittleren Polymerisationsgrad viscosimetrisch, dann muß man sagen, daß bei der Ableitung von Ekenstamschen Gleichung zwei sich widersprechende Voraussetzungen zugrunde gelegt worden sind. Er setzt einerseits wie wir die Gleichheit aller spaltbaren Bindungen voraus und behauptet andererseits, daß die Anzahl aufspaltbarer Bindungen durch folgende Gleichung gegeben wird

$$s' = \frac{N}{P} - 1. \tag{14}$$

Wenn das Spaltprodukt in bezug auf das Molekulargewicht einheitlich ist, dann ist Formel (14) richtig, aber das ist tatsächlich nicht der Fall. Daher muß Formel (14) durch Formel (12) bzw. (13) ersetzt

---

[1]) K. Freudenberg und G. Blomqvist, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2070.

[2]) Alf af Ekenstam, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 549, 553.

werden. Abb. 1 gibt den Unterschied der nach Formel (13) und (14) errechneten s-Werte wieder.

Der zeitliche Verlauf der Spaltungsreaktion läßt sich durch monomolekulare Gleichung ausdrücken

$$\frac{ds}{dt} = k(N - s), \qquad (15) \qquad\qquad k = \frac{1}{t} \ln \frac{N}{N - s}, \qquad (16)$$

bzw. unter Bedingung $N \gg s$,

$$\frac{ds}{dt} = kN, \qquad (15') \qquad\qquad \frac{s}{t} = kN. \qquad (16')$$

Es soll in der vorliegenden Abhandlung vorläufig an einigen Versuchsdaten von Alf af Ekenstam über die Hydrolyse der Cellulose in konzentrierten Säurelösungen die Gültigkeit der Formel (15) bzw. (15′) geprüft werden.

Tabelle 1. Abbau von Baumwolle in 10·32 mol. (65·1%) Schwefelsäure. Temperatur 20·00° C.

t Min.	Mittleres Molekulargewicht	N/P	s	$k \cdot 10^4$
0	28440			
6·6	22230	1.280	0·795	6·90
12·95	18120	1·570	1·535	6·80
19·3	15170	1·875	2·23	6·63
25·15	13380	2·125	2·84	6·48
42·85	9375	3·03	4·80	6·47
59·2	7427	3·82	6·45	6·27
123·3	3844	7·38	13·7	6·58
147·7	3163	8·99	17·0	6·89
204·0	2320	12·25	23·5	7·04
268·0	1790	15·85	30·5	7·12
346·0	1370	20·7	40·5	7·57

Tabelle 2. Abbau von Baumwolle in 10·32 mol. (65·1%) Schwefelsäure. Temperatur 0·12° C.

t Min.	Mittleres Molekulargewicht	N/P	s	$k \cdot 10^4$
0	5337			
1261	3976	1·34	0·95	0·232
2687	3045	1·75	1·97	0·229$_5$
4042	2483	2·14$_5$	2·89	0·227
5331	2102	2·53$_5$	3·74	0·226$_5$
7389	1670	3·19	5·15	0·230$_5$
8543	1503	3·55	5·90	0·231
11659	1198	4·45	7·75	0·230
13107	1069	4·98	8·85	0·239

Tabelle 3.

Abbau von Baumwolle in 10·75 mol. (66·8%) Schwefelsäure.

Temperatur 20·00° C.

t Min.	Mittleres Molekulargewicht	N/P	s	$k \cdot 10^4$
0	8788			
54	4019	2·185	2·99	10·50
60	3727	2·355	3·35	10·61
73	3301	2·66	4·00	10·48
173	1856	4·72	8·30	9·60
247	1192	7·37	13·50	11·58

Tabelle 4.

Abbau von Baumwolle in 7·70 mol. (53%) Schwefelsäure.

Temperatur 20·00° C.

t Min.	Mittleres Molekulargewicht	N/P	s	$k \cdot 10^4$
0	6898			
103	5734	1·205	0·59	1·345
215	4670	1·476	1·30	1·420
1146	1717	4·02	6·90	1·415
2620	688	10·04	20·0	1·792

Es geht aus den Tabellen deutlich hervor, daß Formel (15) bzw. (15′) ziemlich gut übereinstimmende monomolekulare Konstanten ergibt. Es wurde ferner die Aktivierungswärme der Reaktion berechnet und mit dem Wert von K. Freudenberg und G. Blomqvist[1]) verglichen, der bei der weitgehenden Abbaustufe in 51%iger Schwefelsäure polarimetrisch bzw. jodometrisch ermittelt worden ist. Die Übereinstimmung ist gut:

	Nach Freudenberg und Blomqvist	Vorliegende Berechnung
Aktivierungswärme	29·800	27·260

Weil eine Messung von K. Freudenberg und Blomquist über die Hydrolyse der Cellulose in 65%iger Schwefelsäure bei 18° C vorliegt, wurde aus der Geschwindigkeitskonstante von Tabelle 1 und 3

[1]) K. Freudenberg und G. Blomqvist, loc. cit.

die Konstante bei 18° C ermittelt. Diese beträgt $4{\cdot}71 \cdot 10^{-4}$ und stimmt größenordnungsmäßig mit dem Wert $2{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ von K. FREUDENBERG und BLOMQUIST überein.

Über die kinetischen Messungen der Acetolyse, des oxydativen Abbaues der Cellulose in Schweizer-Lösung bzw. in Form von Alkalicellulose und Verteilung der Molekulargewichte im Abbauprodukt soll in einer II. Mitteilung berichtet werden.

Herrn Prof. Dr. G. KITA dankt der Verfasser aufrichtigst für das entgegengebrachte fördernde Interesse.

Kioto, Technisch-chemisches Institut der Kaiserlichen Universität.

Untersuchungen über die Umwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose. VII.

Die Kristallstruktur des Umwandlungsproduktes sowie eines höchst[1]) orientierten natürlichen Cellulosepräparates.

Von

T. Kubo.

(Mit 15 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 23. 8. 40.)

1. In der vorliegenden Mitteilung wurde die Kristallstruktur der höchst orientierten Ramie und des Umwandlungsproduktes von Hydratcellulose in natürliche Cellulose ermittelt.

2. Es wurde mit Hilfe von Untersuchungen an B-Cellulose sowie an Valonia ventricosa festgestellt, daß sich die beiden Interferenzen A_1 und A_2 bei dem Röntgendiagramm des Umwandlungsproduktes überschneiden und infolgedessen als eine einheitliche Interferenz erscheinen.

3. Es wurde festgestellt, daß die „höchst orientierte Ramie" sowie auch das Umwandlungsprodukt ein monoklines (fast schon rhombisches) Kristallgitter haben, wobei man die Achsen wie folgt indizieren kann: $a = 8{\cdot}23$ Å, $b = 10{\cdot}3$ Å, $c = 7{\cdot}92$ Å, $\beta = 88{\cdot}5°$ bzw. $a = 8{\cdot}05$ Å, $b = 10{\cdot}3$ Å, $c = 7{\cdot}98$ Å, $\beta = 89{\cdot}0°$.

4. Das zweite charakteristische Kennzeichen der Röntgendiagramme der „höchst orientierten Ramie" sowie des Umwandlungsproduktes im Vergleich mit dem der nativen Ramie ist die Intensitätsveränderung der diatropen Interferenzen (020) und (040). Als mögliche Erklärung für diese Intensitätsänderung wird eine Parallelverschiebung der Hauptvalenzketten des Cellulosemoleküls und eine Freirotation des Sauerstoffatoms 5 um die Bindungsachse des Kohlenstoffatoms 5 und 6 angenommen und untersucht.

5. Es wurde ermittelt, daß eine mit der „höchst orientierten Ramie" sowie mit dem Umwandlungsprodukt identische Gitterzelle, welche nicht dem Ramietyp, sondern dem Huflattichtyp angehört, unter den natürlichen Pflanzencellulosen häufig vorkommt.

[1]) Das in der vorliegenden und den vorhergehenden Mitteilungen als „höchst orientierte natürliche Cellulose" oder „höchst orientierte Ramie" bezeichnete Präparat ist ein durch Rückumwandlung aus mercerisierter Ramie erhaltenes Cellulosepräparat, welches die höchste Orientierung besitzt, welche der Verfasser bisher erreichen konnte.

I. Einleitung.

In den vorangehenden Mitteilungen[1]) hat der Autor mitgeteilt, daß durch Erhitzung von Hydratcellulose in einigen polaren Flüssigkeiten auf höhere Temperatur eine Rückverwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose bewirkt wird. Diese Rückumwandlung konnte der Autor später auf dem Umweg über einige Molekülverbindungen der Hydratcellulose, die sich wahrscheinlich in einem höheren Energiezustand als Hydratcellulose sowie natürliche Cellulose befinden, viel leichter durchführen. In der vorliegenden Mitteilung soll über die Kristallstruktur des Umwandlungsproduktes sowie eines höchst orientierten natürlichen Cellulosepräparates (Ramie) berichtet werden.

II. Das Röntgendiagramm des Umwandlungsproduktes sowie eines höchst orientierten natürlichen Cellulosepräparates (Ramie).

In Abb. 1 und 2 sind die Röntgendiagramme des Umwandlungsproduktes, das auf dem Umweg über die bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Kunstseide entstandene Kalicellulose I erhalten wird[2]), und des höchst orientierten natürlichen Cellulosepräparates (Ramie) wiedergegeben.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, sind die Reflexe A_0 und A_3 der Hydratcellulose nach der Umwandlungsbehandlung vollständig verschwunden, dagegen tritt ungefähr an der Stelle, wo die Interferenzen A_1 und A_2 der natürlichen Cellulose liegen, ein neuer starker Reflex auf, gleichsam als ob diese Interferenzen zu einem einheitlichen Reflex zusammengeschmolzen wären. Bei dem Röntgendiagramm von Ramie, Baumwolle usw. ist dagegen eine klare Trennung der Reflexe A_1 und A_2 auf dem Äquator bemerkbar. Der neue Reflex zwischen A_1 und A_2, der in Abb. 1 und 2 auftritt, zeigte demgegenüber auch bei einer Aufnahme mit vergrößertem Filmabstand von 100 mm keine ausgeprägte Trennung in zwei Einzelreflexe.

Es erscheint nun von Bedeutung für die Erläuterung der Aufnahme des Umwandlungsproduktes, die Einheitlichkeit des neuen Reflexes zu untersuchen. Eine weitere Möglichkeit, die Einheitlichkeit

[1]) Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 341. Es sei bei dieser Gelegenheit auf die dem Heft 6 des Bandes 183 beigegebene Richtigstellung der Anordnung der Röntgendiagramme hingewiesen. [2]) Kolloid-Z. **88** (1939) 62. J. Soc. chem. Ind. Japan **42** (1939) 283.



Abb. 1. Umwandlungsprodukt über *Na*-Cell I (aus Hydratcellulose).

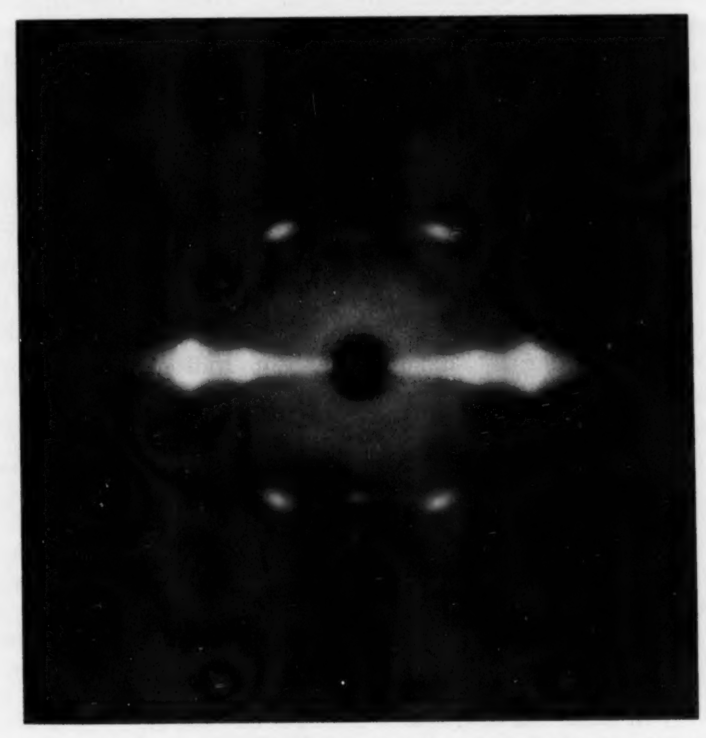


Abb. 2. Umwandlungsprodukt über *Na*-Cell I (aus natürlicher Ramie); ein höchst orientiertes Cellulose-Präparat.

des neuen Reflexes zu prüfen, ist nach durch die Untersuchung von höher orientierten Cellulosepräparaten gegeben, wie dies bei stark gedehntem Kautschukfilm geschehen war.

III. Die innere Struktur von *B*-Cellulose, Valonia ventricosa, Tunicin und ihre Röntgendiagramme.

B-Cellulose, Valonia ventricosa sowie Tunicin gehören ihrer inneren Struktur nach zur Anisotropieklasse IV nach K. Weissenberg[1]). Man kann aus *B*-Cellulose und aus Tunicin, welche die Ringfaserstruktur — (101) parallel der Folienebene — besitzen, durch Dehnung höher orientierte Präparate erhalten, welche eine höher orientierte Faserstruktur — (010) parallel der Dehnungsrichtung — besitzen. Valonia ventricosa, welches ebenfalls zur Anisitropieklasse IV gehört, hat dagegen zwei Ausgangslagen, wobei die Hauptvalenzketten der Cellulose miteinander einen Winkel von 78° in der Ebene der Zellmembran bilden[2]). Weitere höher orientierte Präparate sind noch künstlich durch die Dehnung des Kautschukfilmes[3]) und durch geeignete mechanische Behandlung aus natürlicher Cellulose, aus Hydratcellulose sowie aus Seidenfibroin[4]) erhalten worden.

In der vorliegenden Mitteilung wurde das höher orientierte Präparat von *B*-Cellulose, dessen Röntgendiagramm bei der Durchstrahlung parallel zur Dehnungsrichtung und zur Membranebene in der Abb. 2 wiedergegeben ist, benutzt. Die dabei beobachteten Interferenzen lassen sich sowohl nach ihrer Lage wie auch nach ihren Intensitäten mit der in Abb. 3 dargestellten geregelten Anordnung der Micellen in der *B*-Cellulose unter Zugrundelegung des Meyer-Markschen Elementarkörpers erklären. Es kommen darin zwei Kristallitlagen 1 und 2 (Abb. 3) vor, von denen aber — das lehren die Intensitäten — die eine (1) vorwiegend ist. Beide sind, da die Folienebene eine Symmetrieebene ist, auch in ihrer spiegelbildlichen Lage vorhanden.

---

[1]) K. Weissenberg, Ann. Physik **69** (1921) 409. [2]) Vgl. dazu O. L. Sponsler, Nature **125** (1930) 633. Protoplasma **12** (1931) 241. Astbury, Marwick und Bernal, Proc. Roy. Soc. London **109** (1932) 443. H. Mark und G. v. Susich, Z. physik. Chem. (B) **4** (1929) 431. Barsha und Hibbert, Can. J. Res. **10** (1934) 170. W. A. Sisson, Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed. **5** (1933) 296. [3]) H. Mark und G. v. Susich, Kolloid-Z. **46** (1928) 11. [4]) A. Burgeni und H. Mark, Z. physik. Chem. (B) **4** (1929) 401. R. O. Herzog und W. Jancke, Z. Physik **52** (1929) 755.

Die — aus zwei spiegelbildlichen Einzellagen bestehende — Kristallitlage 1 liefert bei der Durchstrahlung parallel zur Dehnungsrichtung ein Diagramm vom Typus d_1: (101) am Äquator, (002) unter etwa 45° oben und unten, $(10\bar{1})$ an den beiden Polen. Die ebenfalls doppelt belegte Kristallitlage 2 ergibt bei der gleichen Durchstrahlung ein ideales Diagramm: (101) am Äquator, (002) fehlt, (101) wie dort.

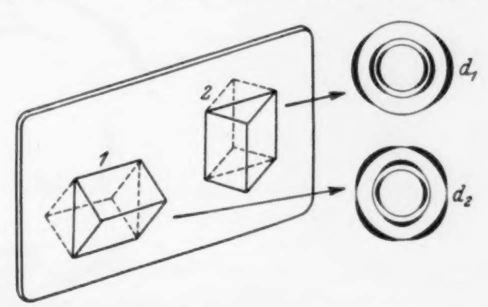


Abb. 3. Schematische Darstellung der Kristallitlagen in gedehnter *B*-Cellulose.

In Wirklichkeit liegt natürlich keine ideale Orientierung vor, sondern es sind folgende Abweichungen zu berücksichtigen:

1. Es sind beide Lagen um die *b*-Achse gedreht zu denken. Bei der Lage 1 ergibt dies für alle drei Ebenen (101), $(10\bar{1})$ und (002) eine Streuung längs der Interferenzkreise. Bei der Lage 2 hat eine solche Drehung zur Folge, daß $(10\bar{1})$ und (002) auch am Äquator auftreten können (vgl. das Diagramm d_2 der Abb. 3).

2. Die *b*-Achsen der beiden Lagen selbst erfüllen gewisse Kegel, deren Achsen aufeinander annähernd senkrecht stehen. Hierbei resultiert für alle Interferenzen eine Verschmierung der Punkte auf den ihnen zugehörigen Kreisen. Wenn die beiden Lagen 1 und 2 gleichstark vertreten sind, so ergibt die Superposition ihrer theoretischen Diagramme das reale Diagramm und man sieht, daß es mit dem experimentell gefundenen (Abb. 4a) übereinstimmt, wobei man aus den Verschmierungen längs der Interferenzkreise die vorhandenen Streuungen abschätzen kann.

IV. Die Veränderung des Röntgendiagrammes durch die Erhitzungsbehandlung in Glycerin.

Gereinigte *B*-Cellulose, die nach der Wegschaffung des Eiweißes in gespanntem Zustand getrocknet wurde, und Valonia ventricosa wurden mit 20%iger *NaOH*-Lösung bei 20° 24 Stunden lang be-

handelt, erst mit Wasser, dann mit verdünnter Essigsäurelösung, und endlich wieder mit destilliertem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die so erhaltenen Hydratcelluloseproben und die natürliche *B*-Cellulose sowie Valonia ventricosa wurden mit 20%iger

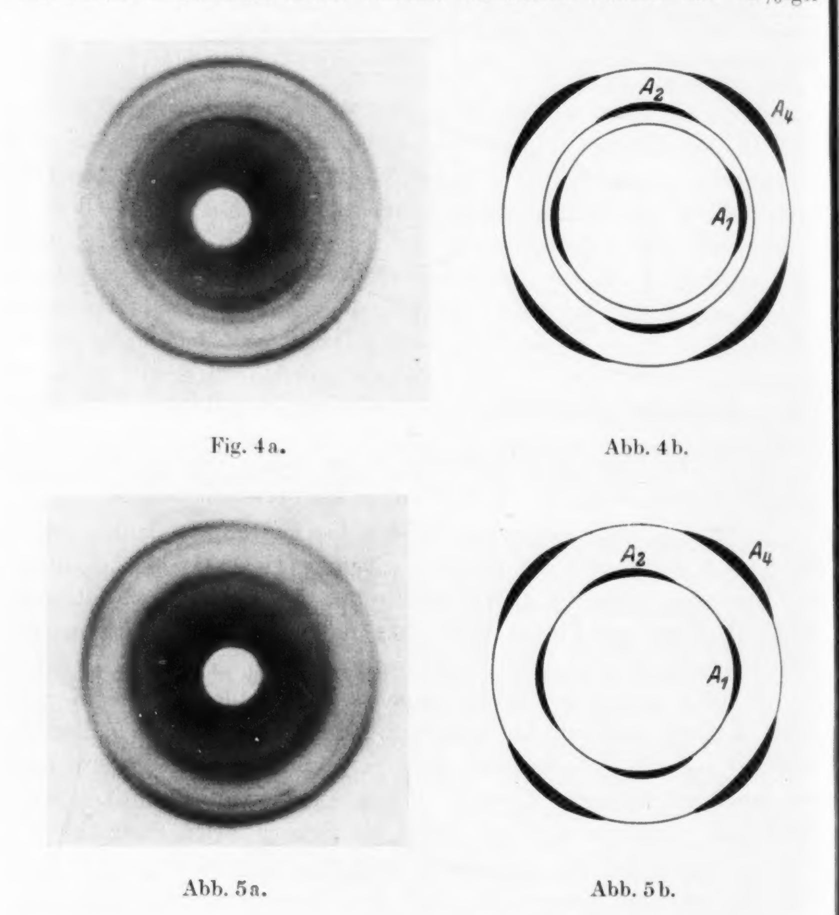


Fig. 4a. Abb. 4b.

Abb. 5a. Abb. 5b.

NaOH-Lösung bei 20° C 24 Stunden lang behandelt. Diese Alkalicellulosen wurden mit Glycerin bei 250° C 30 Minuten lang erhitzt.

Das Diagramm der natürlichen *B*-Cellulose ist in Abb. 4a dargestellt; in Abb. 5a ist das Röntgenbild des Umwandlungsproduktes wiedergegeben, welches durch 30 Minuten lang dauernde Erhitzungsbehandlung von *Na*-Cellulose I (aus mercerisierter *B*-Cellulose) mit Glycerin bei 250° C dargestellt wurde.

Wie aus diesen Röntgendiagrammen ersichtlich ist, ist der Glanzwinkel der Interferenzen A_1 und A_2 bei natürlicher B-Cellulose ganz verschieden, bei dem Umwandlungsprodukt dagegen ungefähr gleich. In Tabelle 1 sind die Vermessungen der drei Äquatorialinterferenzpunkte auf den Diagrammen zusammengestellt. Die Werte sind die Durchschnittswerte von ungefähr je 30 Einzelmessungen.

Tabelle 1.

	$4 \sin^2 \Theta/\lambda^2$		
	A_1	A_2	A_4
B-Cellulose	0·0265	0·0353	0·0637
B-Cellulose → Mercerisation → Umwandlungsprodukt	0·0301	0·0302	0·0620
B-Cellulose ——————→ Umwandlungsprodukt	0·0301	0·0305	0·0630

Hieraus geht hervor, daß die vorher erwähnte innerste Interferenz im Röntgendiagramm des Umwandlungsproduktes, welches durch die Erhitzungsbehandlung der natürlichen Ramie und Hydratcellulose (Kunstseide, mercerisierte Ramie) mit Glycerin hergestellt wurde, tatsächlich nichts anderes ist als ein zusammengeschmolzener Reflex der Interferenzen A_1 und A_2 der natürlichen Cellulose, wobei sich die Netzebenenabstände angenähert haben.

V. Der Elementarkörper der höchst orientierten Ramie und der durch Rückumwandlung aus Hydratcellulose erhaltenen natürlichen Cellulose.

Die Ermittlung des Elementarkörpers der höchst orientierten Ramie und des Umwandlungsproduktes von Hydratcellulose (Kunstseide) in natürliche Cellulose wurde nach der SAUTERschen graphischen

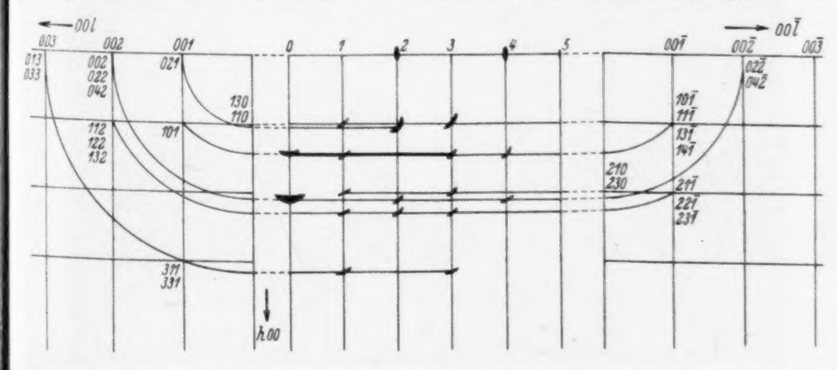


Abb. 6. Rotationsprojektion eines reziproken Gitterquadranten für die höchst orientierte Ramie (Indicesfeld).

Methode durchgeführt. In Abb. 6 ist das durch Rotationsprojektion des reziproken Gitters gewonnene Indicesfeld dargestellt, das ebenfalls eine gute Übereinstimmung der gewählten Indizierung mit den beobachteten Interferenzen erkennen läßt. In der gleichen Weise wurde der Elementarkörper des Umwandlungsproduktes von Hydratcellulose (Kunstseide) in natürliche Cellulose ermittelt. Die daraus berechneten Gitterkonstanten sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	ev (Å)^3
Natürliche Ramie	8·28	10·3	7·89	83·5°	669
Mercerisierte Ramie	9·17	10·3	8·22	61·8°	684
„Höchst orientierte Ramie"	8·23	10·3	7·92	88·5°	671
Umwandlungsprodukt von Hydratcellulose in natürliche Cellulose[1]) . .	8·05	10·3	7·98	89·0°	662

In Tabelle 3 sind die beobachteten Werte von sin Θ wiedergegeben.

Tabelle 3.

Interferenz	sin Θ: Natürliche Ramie	sin Θ: „Höchst orientierte Ramie"	sin Θ: Umwandlungsprodukt (nat. Cellulose)
A_1	0·1254	0·1356	0·1350
A_2	0·1421		
A_4	0·1981	0·1952	0·1947
I_0		0·0767	
		0·0887 ?	
I_1	0·1216	0·1189	
I_2		0·1618	
I_3		0·2043	
		0·2254	
I_5	0·2955	0·3003	0·3018
I_7	0·3334		
II_0	0·1507	0·1502	0·1500
II_1	0·1775	0·1787	0·1775
II_2			0·2278
II_3	0·2513	0·2578	0·2598

[1]) K. Futino hat gefunden, daß das durch Erhitzen in Glycerin dargestellte Abbauprodukt von Xanthatfaser ungefähr dieselbe Gitterkonstante wie dieses Umwandlungsprodukt hat (1939).

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Interferenz	sin Θ Natürliche Ramie	„Höchst orientierte Ramie“	Umwandlungs-produkt (nat. Cellulose)
III_1	0·2420	0·2425	0·2450
III_2	0·2626	0·2618	0·2638
III_3	0·2936	0·2931	0·2945
III_5	0·3625	0·3627	
IV_0	0·2981	0·3116	0·3130
IV_1	0·3305	0·3306	0·3132
IV_2	0·3558	0·3570	0·3474
V_0		0·3951	0·3867

VI. Die Veränderung der inneren Struktur bei der Rückumwandlung von Hydratcellulose in natürliche Cellulose.

Aus dem Vergleich der Röntgendiagramme der höchst orientierten Ramie sowie des Umwandlungsproduktes von Hydratcellulose in

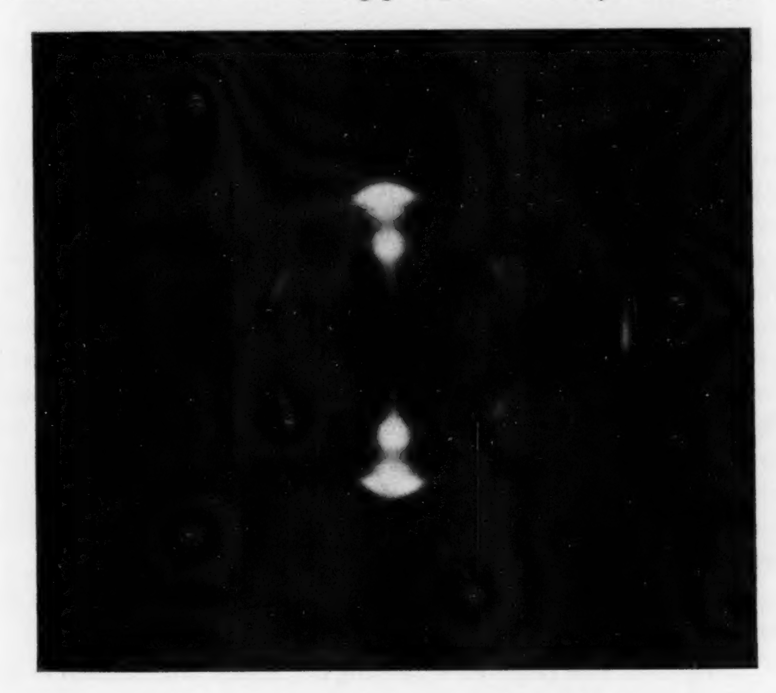


Abb. 7. Schwenkaufnahme von Ramiecellulose.

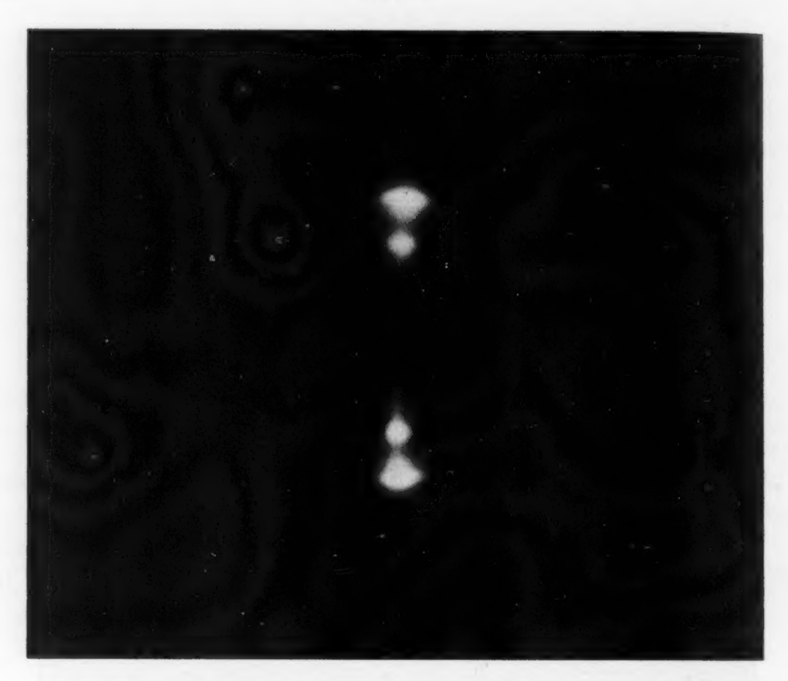


Abb. 8. Schwenkaufnahme von „höchst orientiertem Cellulose-Präparat“.

natürliche Cellulose mit dem der natürlichen Ramie geht hervor, daß, außer der Lagenveränderung der Äquatorialinterferenzen, auch eine Intensitätsveränderung der diatropen Reflexe (020) und (040) bewirkt werden ist, wobei gegenüber der natürlichen Ramie die Interferenz (020) bei der höchst orientierten Ramie sowie bei dem Umwandlungsprodukt außerordentlich an Intensität zugenommen hat, während (040) schwächer geworden ist und ungefähr den gleichen Wert angenommen hat wie (020). Um die Intensitätsverhältnisse der beiden Interferenzen (020) und (040) festzustellen, wurde die Schwenkmethode benutzt (Abb. 7 und 8). Die Veränderung der Raumverhältnisse auf der Basis des Gitters der höchst orientierten Ramie sowie des Umwandlungsproduktes kann man sich durch folgende zwei Faktoren verursacht denken:

1. Die primäre Alkoholgruppe in den Glukoseresten kann in eine etwas andere Lage gerückt sein.

2. Es kann eine Lagenverschiebung der Hauptvalenzketten längs der Faserrichtung eingetreten sein.

Diese beiden Fälle werden durch die Abb. 9a und 9b veranschaulicht.

Unter der Voraussetzung, daß die beiden genannten Strukturänderungen sich ohne Berücksichtigung der Raumbeanspruchung der

Abb. 9a. Abb. 9b.

Atome ganz frei vollziehen können, sind die daraus resultierenden Intensitätsänderungen von (020) und (040) in den folgenden Kurven dargestellt. Nach dem Strukturmodell der natürlichen Cellulose von K. H. MEYER und L. MISCHSCHE[1]) wurden die Intensitätskurven von (020) und (040) nach folgender Formel errechnet:

$$I = \frac{1 + \cos^2 2\,\Theta}{\sin 2\,\Theta}\,\tau\,|S|^2,$$

wobei τ (Drehwinkelfaktor) nach folgender Formel berechnet wird:

$$\tau = 1/\sin\beta,$$

β ist ein Richtungswinkel im Faserdiagramm, wie auf Abb. 10 dargestellt.

Abb. 10.

Im Fall des Schwenkfaserdiagrammes ist $\beta = 90°$, daher $\tau = 1$. Das Streuvermögen der Atome wurde den „Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen" (Berlin 1935) entnommen.

[1]) K. H. MEYER und L. MISCHSCHE, Helv. chim. Acta 20 (1937) 232.

In Abb. 11 ist der Intensitätsverlauf von (020) und (040) bei einer Freirotation des Sauerstoffatoms 5 um die Achse der Kohlenstoffbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 5 und 6 dargestellt, und zwar bei verschiedenen Rotationswinkeln bis zu 180° von der Ausgangslage. Wie aus diesen Kurven ersichtlich ist, ergeben sich durch die Rotation des Sauerstoffatoms 5 keine Lagen gleicher Intensität von (020) und (040).

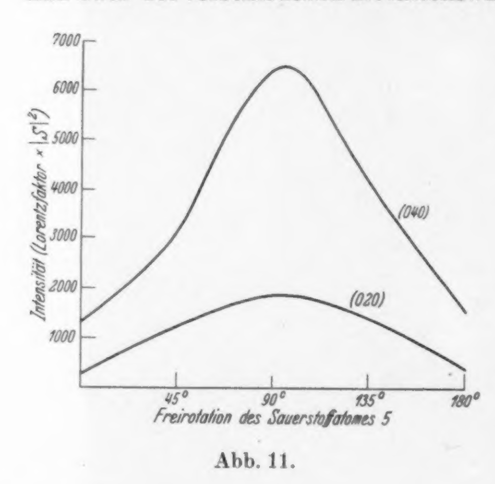


Abb. 11.

In Abb. 12 ist der Intensitätsverlauf von (020) und (040) bei einer Parallelverschiebung der zentralen Hauptvalenzkette in der Elementarzelle dargestellt. Die positiven Parameterwerte (+) auf der Abszisse entsprechen einer Aufwärtsverschiebung, die negativen (—) einer Abwärtsverschiebung der Valenzkette.

In Abb. 13 ist der Intensitätsverlauf von (020) und (040) bsi Freirotation des Sauerstoffatoms von 0° bis 180° und gleichzeitiger Parallelverschiebung der zentralen Hauptvalenzkette wiedergegeben.

Wie aus den Kurven hervorgeht, ergeben sich für die verschiedenen Freirotationswerte jeweils mehrere „Gleichintensitätsbereiche", welche in der Nähe der Punkte liegen, an denen die Intensitätskurven von (020) und (040) sich schneiden. Diese Gleichintensitätsbereiche sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Gleichintensitätsbereiche für die Interferenzen (020) und (040).

Freirotationswerte	Parallelverschiebungswerte			
0°	**−0·072**	+0·06	+0·155	
45°	**−0·087**	+0·05	+0·26	
90°	**−0·08**	+0·08	+0·12	+0·30
135°	**−0·07**	**+0·09**	+0·14	+0·34
180°	−0·10	+0·08	+0·16	+0·36

Abb. 12. (Freirotationswerte 0°.)

Abb. 13. (45°.)

Abb. 14.

Abb. 15.

Abb. 16.

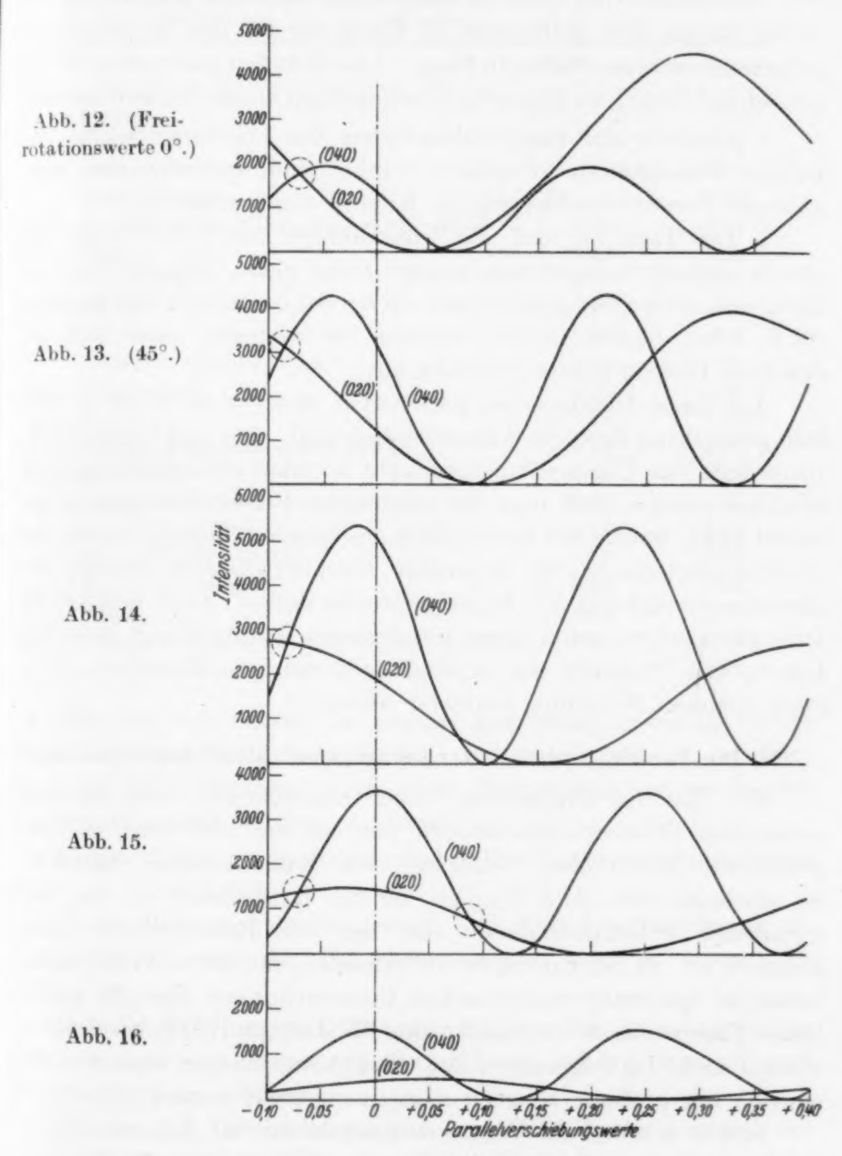


Abb. 12 bis 16.

Von diesen Gleichintensitätsbereichen kommen jedoch nur die in der Tabelle fett gedruckten als Erklärung für den im Diagramm aufgetretenen neuen Reflex in Frage. Alle nicht fett gedruckten Werte müssen auf Grund der folgenden Überlegungen ausgeschlossen werden:

1. Obgleich die Hauptvalenzketten des Cellulosemoleküls mit polaren Flüssigkeiten solvatisiert worden sind, erscheint eine weitgehende Parallelverschiebung im Kristall nicht möglich.

2. Die Tatsache, daß die Interferenzen (020) und (040) die gleiche Intensität annehmen, genügt allein nicht, vielmehr darf die Intensität auch nicht geringer sein als die des ursprünglichen Reflexes (020). Aus diesem Grunde scheiden die weiteren, nicht fett gedruckten Gleichintensitätsbereiche aus.

Aus diesen Überlegungen geht hervor, daß nur die in der Tabelle fett gedruckten Bereiche wahrscheinlich sind. Die wirklichen Strukturmodelle der Umwandlungsprodukte könnten schließlich dadurch ermittelt werden, daß man die räumlichen Beschränkungen in Betracht zieht, welche der Freirotation des Sauerstoffatoms 5 sowie der Parallelverschiebung der zentralen Hauptvalenzkette infolge der Raumbeanspruchung der Atome gegenüberstehen. Auch müßten die Intensitätsänderungen anderer Interferenzen als (020) und (040) zur Lösung des Problems mit herangezogen werden. Hierüber soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

VII. Die Verschiedenheiten der sogenannten natürlichen Cellulose.

Man hat im allgemeinen bisher angenommen, daß die verschiedenen Pflanzencellulosefasern nur aus ein und derselben, sogenannten „natürlichen Cellulose", wie Ramiecellulose, bestehen. Es erscheint aber doch fraglich, ob die Kristallstruktur der verschiedenen Pflanzencellulosen mit der der Ramiecellulose ganz identisch ist. In der Tat haben wir gefunden, daß kleine Verschiedenheiten in den röntgenographischen Untersuchungen über die natürlichen Fasern von R. O. Herzog und W. Jancke (1928) beschrieben worden sind. Im folgenden sollen diese Abweichungen einmal systematisch mit größerer Klarheit zusammengestellt werden.

Tabelle 5 bringt die Vermessungsergebnisse der Äquatorialinterferenzen von aus verschiedenen Faserstoffen erhaltenen Cellulosen.

Die Cellulosepräparate in Tabelle 5 waren durch Behandlung mit kochender Alkalilauge und dann wiederholte Chlorierung erhalten worden.

Tabelle 5. Vermessungsergebnisse der Äquatorialinterferenzen von Cellulosen aus verschiedenen Faserstoffen.

	A_1 (Å)	A_2 (Å)	A_4 (Å)
Ramie	6·02	5·35	3·89
Jute	6·03	5·37	3·88
Baumwolle	6·01	5·35	3·88
Bananenbaum	5·96	5·43	3·92
Nadelbaum (U. S. Boreggard α-Cell = 88%)	5·70		3·94
Palme	5·53		3·88
Kokospalme	5·57		3·97
Agave	5·62		3·89
Reisstroh	5·68		3·99
Reisstroh (α-Cell = 90%)	5·73		3·98
Weizenstroh	5·79		3·99
Bambus	5·70		3·97
Bambus (aus Siam α-Cell = 89%)	5·72		3·97
Huflattich	5·65		4·11
„Kamiyatude“ aus Formosa	5·85		4·14
Schilf (α-Cell 94%)	5·71		3·96
Bagasse (α-Cell 88%)	5·72		3·97
Buche (α-Cell 92%)	5·73		3·94
Binse	5·73		3·96
Umwandlungsprodukt (natürliche) Cellulose	5·67		4·02
„Höchst orientierte Ramie“	5·67		3·94

Wie aus der Tabelle, in welcher nur verhältnismäßig wenige Forschungsergebnisse wiedergegeben sind, ersichtlich ist, scheinen die natürlichen Cellulosen nach ihren Röntgendiagrammen in zwei Gruppen eingeteilt werden zu können:

1. Der Ramietyp, in dem A_1 und A_2 klar voneinander geschieden sind.

2. Der Huflattichtyp, in dem A_1 und A_2 in eine Interferenz zusammenfließen und der Netzebenenabstand von A_4 etwas vergrößert ist.

Das Umwandlungsprodukt von Hydratcellulose in natürliche Cellulose sowie von höchst orientierter Ramie scheint demnach zum Huflattichtyp zu gehören.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, zeigen die Werte innerhalb der einzelnen Gruppen eine Reihe von kleinen Abweichungen, über welche noch weitere Untersuchungen angestellt werden sollen.

Bei der Bewertung dieser Gruppeneinteilung ist weiterhin zu berücksichtigen, daß in manchen Fällen die Zuordnung der ver-

schiedenen Cellulosen zu der einen oder der anderen Gruppe nicht ganz sicher erscheint, weil die Interferenzen häufig eine gewisse Unschärfe zeigen. Immerhin kann man das Vorhandensein zweier verschiedener Cellulosetypen wohl mit Sicherheit annehmen. Es liegt nun nahe, daß man sich Gedanken über diese beiden verschiedenen Typen der natürlichen Cellulose macht. Man könnte sich z. B. denken, daß es sich um einen Fall von von der Natur hervorgebrachter Isomorphie oder Polymorphie handelt, wobei die verschiedenen Typen unter gewissen Umständen ineinander übergehen können, wie es z. B. im Falle der Umwandlungsbehandlung zu geschehen scheint. Ferner könnte man sich denken, daß die Existenz von nichtcelluloseartigen Begleitstoffen im Kristallbereich eine große Rolle spielt. Es ist auffallend, daß die Cellulosen des Ramietyps aus Materialien stammen, welche sehr reine Cellulosepräparate liefern, während die des Huflattichtyps von Faserstoffen stammen, welche aus „Lignocellulose" bzw. „Cellulosan" zusammengesetzt sind, also größere Mengen von nichtcelluloseartigen Begleitstoffen enthalten.

Dem Leiter des Faserforschungsinstitutes an der Kaiserlichen Universität zu Osaka, Herrn Prof. Dr. Y. Go, und Herrn Prof. Dr. K. Kanamura an der Technischen Hochschule zu Tokio, bin ich für stete Förderung und Unterstützung bei der Abfassung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Auch Herrn Prof. Dr. I. Nitta und Herrn Dr. T. Watanabe, an der Kaiserlichen Universität zu Osaka, kann ich wieder für vielseitige Hilfe und liebenswürdige Ratschläge herzlichen Dank sagen.

Adsorptionsisotherme und Massenwirkungsgesetz.

(Bemerkung zu der Abhandlung von H. DUNKEN: „Eine einfache Ableitung der Adsorptionsisotherme“[1]).

Von

G.-M. Schwab.

(Eingegangen am 1. 10. 40.)

In der oben genannten Mitteilung zeigt der Verfasser, daß die übliche kinetische Ableitung der LANGMUIRschen Adsorptionsisotherme wesensgleich ist mit der GULDBERG-WAAGEschen kinetischen Ableitung des Massenwirkungsgesetzes. Das Erscheinen dieser Mitteilung deutet daraufhin, daß dieser den Biochemikern aus der Kinetik der enzymatischen Reaktionen wohlvertraute Zusammenhang in physikochemischen Kreisen noch nicht allgemein bekannt geworden ist.

MICHAELIS und MENTEN[2]) haben zuerst den experimentellen Verlauf enzymatischer Reaktionen durch eine Gleichung wiedergegeben, die sie, genau wie DUNKEN, unter der Annahme homogener Bildungs- und Zerfallsreaktion der Enzym-Substratverbindung ableiteten und daher mit der bekannten Dissoziationsrestkurve der Elektrolyte identifizierten. Sie ist mit der LANGMUIRschen Adsorptionsisotherme zunächst formal identisch. Als nun der disperse, also heterogene Charakter der Enzyme allgemein feststand, tauchte die Frage auf, ob jetzt die Gesetze homogener Reaktionen noch anwendbar seien. Diese Frage wurde nun schon von verschiedenen Seiten, zuerst wohl von HITCHCOCK[3]), dann vom Verfasser[4]), zuletzt und ausdrücklich von WEIDENHAGEN[5]), dahin beantwortet, daß die Anwendung der Adsorptionsisotherme auf die Enzymoberfläche nicht nur formal, sondern auch inhaltlich mit der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes identisch ist. Auch thermodynamisch ist die Analogie unter Verwendung des VAN T' HOFFschen Gleichgewichtskastens durchgeführt worden[6]).

[1]) H. DUNKEN, Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 105. [2]) MICHAELIS und MENTEN, Biochem. Z. **49** (1913) 333. [3]) D. J. HITCHCOCK, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 2870. [4]) G.-M. SCHWAB, Ergebn. d. exakten Naturwiss. **7** (1928) 276. [5]) R. WEIDENHAGEN und LANDT, Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **80** (1930) 25. [6]) G.-M. SCHWAB und E. PIETSCH, Z. physik. Chem. (B) **1** (1929) 385.

Piräus (Griechenland), Mitteilung aus der Abteilung für Anorganische, Physikalische und Katalytische Chemie des Instituts für Chemie und Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos“.

Adsorption und Massenwirkungsgesetz.

(Erwiderung auf die voranstehende Bemerkung von G.-M. Schwab.)

Von

H. Dunken.

(Eingegangen am 21. 10. 1940.)

In der Überschrift der Abhandlung „Eine einfache Ableitung der Langmuirschen Adsorptionsisotherme" des Verfassers war die Einfachheit der gegebenen Ableitung und nicht deren oder des aufgezeigten Zusammenhanges Neuartigkeit betont. — Die trotz des Erscheinens der von G.-M. Schwab angeführten Veröffentlichungen in Kreisen von Physikern, physikalischen Chemikern und Chemikern tatsächlich oft vorhandene Unkenntnis des besprochenen Zusammenhanges ist darauf zurückzuführen, daß in diesen auf den Zusammenhang von Massenwirkungsgesetz und Adsorptionsisotherme nicht deutlich genug hingewiesen wurde oder nur die formale Identität beider Gesetze gezeigt wurde. Aus dem gleichen Grund vermißt man wohl auch in den Lehrbüchern eine auf Grund des zur Sprache stehenden Zusammenhanges zu gebende einfache Ableitung der Adsorptionsisotherme.

Halle, Institut für Physikal. Chemie der Universität.

Bücherschau.

M. Satori, Die Chemie der Kampfstoffe. Aus dem Italienischen übersetzt von H. Klumb. 2. Aufl. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1940. VIII, 377 S. Mit 20 Abb. Brosch. 22.— RM., Leinen 23.60 RM.

1938 erschien das vorliegende Buch in seiner 2. italienischen Auflage. Im vergangenen Jahr ist dann auch die deutsche Übersetzung dazu erschienen. Ganz allgemein hat das Buch eine nicht unerhebliche Erweiterung und Ergänzung erfahren, äußerlich schon daran erkenntlich, daß die Seitenzahl von 259 auf 377 angewachsen ist. Neu aufgenommen wurden die Verbindungen des 2-wertigen Kohlenstoffes (CO, $Fe(CO)_5$, $C=CBr_2$, $C=CJ_2$)), Säurechloride, Fluor- und Selenverbindungen sowie die Nesselstoffe. Das Buch beschränkt sich bewußt auf die Chemie der Kampfstoffe, behandelt sie aber so eingehend, daß es einen unentbehrlichen Ratgeber für alle chemischen Fragen darstellt. Für den den chemischen Fragen etwas ferner Stehenden wäre es nützlich, wenn bei den Darstellungsverfahren, den chemischen Umsetzungen sowie den Nachweismethoden das Wesentliche gegenüber dem weniger Wichtigen klarer herausgearbeitet worden wäre.

Es ist erfreulich, daß in der neuen Auflage eine Reihe von Fehlern, besonders in den chemischen Konstitutionsformeln, nunmehr verschwunden sind.

H. Bredereck.

W. Biltz, Ausführung qualitativer Analysen. 6. erweiterte Auflage. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1940. X, 180 Seiten mit 14 Abbildungen im Text und 1 Tafel. Geh. 8.50 RM., geb. 9.60 RM.

Die Tatsache, daß nach bereits 1 Jahr zu einer neuen Auflage des genannten Buches geschritten werden konnte, beweist den Zuspruch, den das Buch bei den Studenten gefunden hat. Die Neuauflage unterscheidet sich gegenüber der vorigen nur in wenigen Einzelheiten, so daß auf die vorangegangene Besprechung von W. Böttger (Z. physik. Chem. (A) 185 (1939) 469) verwiesen wird.

K. F. Bonhoeffer.

Neue Bücher.

Blechschmidt, E.: Präzisionsmessungen von Kapazitäten, dielektrischen Verlusten und Dielektrizitätskonstanten. (Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft. Heft 2.) 116 Seiten. (Braunschweig: Friedr. Vieweg und Sohn 1940.) Kart. 7.80 RM.

Ebert, H.: Die Wärmeausdehnung fester und flüssiger Stoffe. (Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft. Heft 1.) 64 Seiten. (Braunschweig: Friedr. Vieweg und Sohn 1940.) Kart. 4.50 RM.

Die Korrosion metallischer Werkstoffe. Band 3. Der Korrosionsschutz metallischer Werkstoffe und ihrer Legierungen. Herausgegeben von O. Kröhnke und G. Masing. XXIV und 615 Seiten mit 198 Abbildungen. (Leipzig: S. Hirzel 1940.) Geh. 47.50 RM., geb. 50.— RM.

Die Methoden der Fermentforschung. Unter Mitarbeit von Fachgenossen herausgegeben von E. Bamann und K. Myrbäck. Lieferung 2. S. 173 bis 476. Mit 6 Abbildungen. (Leipzig: Georg Thieme 1940.) Geh. 30.40 RM.

Emeléus, H. J. und Anderson, J. S.: Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie. Übersetzt von K. Karbe. XI, 519 Seiten mit 55 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer 1940.) Geh. 22.50 RM., geb. 24.— RM.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 8. Aufl. (Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1940.)
System-Nr. 38: Thallium. Lieferung 2. Geh. 25.— RM.
System-Nr. 68: Platin. Teil C, Lieferung 3. Geh. 16.— RM.

Jänecke, Ernst: Handbuch aller Legierungen. Nachtrag. VIII, 123 Seiten mit 131 Abbildungen. (Berlin: Robert Kiepert 1940.) Geh. 16.— RM., geb. 16.80 RM.

Müller, E.: Elektrochemisches Praktikum. Mit einem Begleitwort von F. Foerster†. 5. Aufl. XVI, 276 Seiten mit 90 Abbildungen, 5 Skizzen und 31 Schaltungsskizzen. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1940.) Geb. 10.— RM.

— Neuere Anschauungen der organischen Chemie. (Organische Chemie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von H. Bredereck und E. Müller. Bd. I.) X, 391 Seiten mit 40 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer 1940.) Geh. 27.— RM., geb. 28.80 RM.

Poggendorffs, J. C., biographisch-literarisches Handwörterbuch für Mathematik, Astronomie, Physik mit Geophysik, Chemie, Kristallographie und verwandte Wissensgebiete. Band VI: 1923 bis 1931. Herausgegeben von der Sächsischen Akademie der Wissenschaften. Redigiert von Hans Stobbe†. III. Teil: L—R. IV. Teil: S—Z. (Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1938/39.) Geb. 93.— RM. pro Teil.

Pohl, R. W.: Einführung in die Elektrizitätslehre. 5. Aufl. VIII, 272 Seiten mit 497 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer 1940.) Geb. 13.80 RM.

— Einführung in die Optik. VIII, 320 Seiten mit 564 Abbildungen im Text und auf einer Tafel. (Berlin: Julius Springer 1940.) Geb. 18.60 RM.

VDI Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure. Verfahrenstechnik. Schriftenfolge für Chemie-Ingenieure, Apparatebauer und verwandte Berufe. Heft 1 und 2. (Berlin: VDI-Verlag.) Brosch. pro Heft 2.75 RM., für VDI-Mitglieder 2.50 RM.

Wolf, L. und Troll, W.: Goethes morphologischer Auftrag. Versuch einer naturwissenschaftlichen Morphologie. 71 Seiten mit 16 Abbildungen im Text. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1940.) Kart. 2.80 RM.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.